

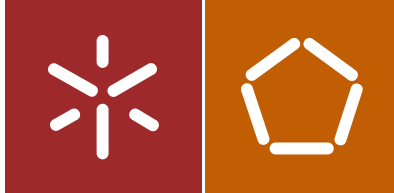


Sidney Nascimento do Carmo

Acabamentos Funcionais Têxteis Aplicados por Estamparia Digital em Substratos Têxteis Ativados por Plasma

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sidney Nascimento do Carmo

Acabamentos Funcionais Têxteis Aplicados
por Estamparia Digital em Substratos Têxteis
Ativados por Plasma

Tese de Doutoramento
Doutoramento em Engenharia Têxtil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor António Pedro Garcia de Valadares
Souto

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, ____ de _____ de _____

Nome completo: Sidney Nascimento do Carmo

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Durante esta caminhada, muitas foram as pessoas que me ajudaram, motivaram e me deram força para seguir em frente. Seguem algumas, as quais gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Meu orientador e amigo Prof. Pedro Souto, por todo suporte dado durante o período que trabalhamos juntos. Obrigado pelas orientações, ensinamentos, discussões e pela oportunidade de poder trabalhar consigo neste caminho da investigação científica.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T), por ter disponibilizado todos os materiais e equipamentos, os quais foram essenciais para execução deste trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Têxtil, especialmente aos seguintes técnicos: Joaquim Jorge, Avelino, Dona Rute e à Anabela, pelo grande suporte e ajuda dispensados no decorrer nos trabalhos laboratoriais.

Aos meus amigos de doutoramento Jefferson de Souza, Etienne Amorim, Fernanda Steffens e Fernando Oliveira, que estiveram ao meu lado durante esta caminhada e me auxiliaram muito com sua ajuda, discussões científicas, motivação e suas companhias.

Aos meus amigos e companheiros do laboratório de química têxtil: Marta, Pedro, Paulo e Ângela, que me ajudaram sempre que eu precisava.

Ao Doutor Andrea Zille pelas orientações e discussões científicas no desenvolvimento de trabalhos.

A minha querida esposa Michele, que sempre esteve ao meu lado nesta caminhada.

Finalmente, quero fazer um especial agradecimento aos meus pais Manuel e Elenir, minha irmã Débora e minha sobrinha Emanuely.

Aos órgãos financiadores:

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), através de seu programa de Pesquisa e Pós-Graduação. UTFPR-AP/Brasil.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), com a bolsa do programa Ciência sem Fronteiras Bex 18645.12-7. Brasil.

RESUMO

A evolução do setor têxtil está a proporcionar o desenvolvimento de produtos que tenham funções para além da proteção convencional e estética. Uma classe de produtos funcionais, com foco na saúde e bem-estar, está a ser alvo de investigações, e elaborados/produzidos por empresas com o intuito da sua comercialização.

Uma classe especial de têxteis funcionais, os cosmetotêxteis, é o objetivo deste trabalho. Cosmetotêxteis são têxteis com funções cosméticas e apresentam tratamentos diversos, com características como anti envelhecimento, anti-celulite, hidratação, proteção contra raios UV, proteção antimicrobiana, anti fungos, etc.

Entretanto, esses produtos ainda não são tão difundidos no mercado atualmente por questões como custo relativo elevado, muito em causa pelo alto preço dos produtos funcionalizadores empregados e baixa qualidade percebida pelo consumidor.

Este trabalho tem como intuito final atenuar alguns destes problemas, através da aplicação de produtos funcionais por meio da estamperia digital. O que pretende-se proporcionar através da estamperia digital é uma aplicação mais eficiente, pois é feita em partes específicas do produto, e também de menor custo, reduzindo as quantidades de produtos funcionais aplicados nas peças; além de permitir menor desperdício de elementos funcionais nas soluções durante a aplicação, melhorar o controlo das quantidades aplicadas na tinta e menor produção de efluentes. Através destes benefícios, pretende-se permitir maior acessibilidade ao mercado para esta classe de produtos.

A partir destas informações, pode perceber-se a importância deste projeto para os consumidores, meio-ambiente e também para as indústrias. O mesmo pretende dinamizar o mercado de produtos têxteis funcionais e o ampliar, possibilitando a oferta de produtos funcionais de maior qualidade e menor custo.

Este trabalho está organizado em sete partes principais. Na primeira parte, demonstra-se o estado da arte, onde se apresenta a estamperia, sua história e a sua evolução tecnológica. Na segunda parte, apresentam-se as tintas e pigmentos usados na estamperia. Na terceira parte são demonstrados os benefícios do tratamento plasmático sobre substratos têxteis para a estamperia. Na quarta parte, descrevem-se os principais acabamentos funcionais, com foco em cosmetotêxteis e suas aplicações. Já na quinta parte apresentam-se os desafios do mercado e dos processos para estes tratamentos. Na sexta parte tem-se as aplicações dos processos de microcápsulas por estamperia convencional e nanopartículas por estamperia digital e seus resultados; por fim, na sétima parte são explicitadas as conclusões deste trabalho.

ABSTRACT

The evolution of textile sector is providing the development of products that have functions to add to conventional protection and aesthetics. One class of functional products focused on health and well-being is the target of the investigations, and developed/produced by companies with the intention of marketing them.

A special class of functional textiles, cosmetotextiles, is the goal of this study. The cosmetotextiles are textiles with cosmetic functions among others, such as features like anti-aging, anti-cellulite, moisturizing, UV protection, antimicrobial protection, antifungal, etc.

However, these products are not yet so widespread on the market today for issues such as high relative cost, very concerned by the self price of functional products and low quality perceived by the consumers.

This research has the ultimate aim of mitigating some of these problems through the application of functional products through digital printing. The digital printing is intended to provide a more efficient implementation because it is made in specific parts of the product, as well as lower cost by reducing the amounts of products used in functional parts. Besides allowing less waste of functional elements in the solutions during application, it improves the control of amounts of ink and produces fewer effluents. Through these benefits, it is intended to enable greater accessibility to the market for this class of products.

It is possible to verify the importance of this project for consumers, environment and to the industries. This project intends to provide bases to enlarge the market for functional textiles, enabling greater supply of functional products with higher quality and lower cost.

This paper is organized into seven main parts. In the first part, it is demonstrated the state of the art, which presents the printing, its history and technological evolution. The second part presents the inks and pigments used in printing. The third section demonstrates the benefits of plasma treatment on textile substrates for printing. The fourth section describes the main functional finishes, focusing on cosmetotextiles and their applications. The fifth part presents the challenges of the market and processes for these treatments. The sixth part presents the applications of microcapsules processes for conventional printing and nanoparticles applied for digital printing, and their results; and finally, in the seventh has the conclusions for this paper.

Índice

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	MOTIVAÇÃO.....	2
III.	OBJECTIVO	3
1.	REFERÊNCIAL TEÓRICO - ESTAMPARIA.....	4
1.1	<i>Estamparia convencional</i>	<i>5</i>
1.2	<i>Estamparia digital - a resposta ao mercado dinâmico</i>	<i>8</i>
1.2.1	<i>Maquinaria de estamparia digital.....</i>	<i>14</i>
1.2.2	<i>Equipamentos para estamparia digital têxtil.....</i>	<i>19</i>
1.2.3	<i>Impressoras digitais.....</i>	<i>20</i>
1.2.4	<i>Inovador pré-tratamentos dos substratos têxteis para estamparia digital</i>	<i>22</i>
1.2.5	<i>Pré e Pós-Tratamento</i>	<i>24</i>
1.2.6	<i>Processos de pré-tratamentos específicos para estamparia</i>	<i>24</i>
1.2.7	<i>Pré-tratamento / revestimento</i>	<i>25</i>
1.2.8	<i>Pós-tratamento</i>	<i>28</i>
1.2.9	<i>Equipamentos para pré e pós-tratamento</i>	<i>29</i>
2.	TINTAS TÊXTEIS PARA ESTAMPARIA DIGITAL	33
2.1	<i>Características importantes nas tintas</i>	<i>34</i>
2.2	<i>Ligações tintas-fibras têxteis.....</i>	<i>35</i>
2.3	<i>Tintas Pigmentadas.....</i>	<i>37</i>
2.4	<i>Definição das tintas a serem usadas no projeto</i>	<i>39</i>
2.5	<i>Aplicação de produtos funcionais por tecnologia impressão digital.....</i>	<i>40</i>
3.	PLASMA E ESTAMPARIA	42
3.1	<i>Plasma e acabamentos com tecnologias micro e nano.....</i>	<i>44</i>
4.	ACABAMENTOS FUNCIONAIS	48
4.1	<i>Pesquisas sobre acabamentos funcionais.....</i>	<i>49</i>
4.2	<i>Cosmetotêxteis</i>	<i>56</i>
4.2.1	<i>Definição.....</i>	<i>57</i>
4.2.2	<i>Microencapsulação.....</i>	<i>58</i>
4.2.3	<i>Caracterização.....</i>	<i>61</i>
4.2.4	<i>Classificação dos cosmetotêxteis.....</i>	<i>62</i>

4.2.5	<i>Componente dos cosmetotêxteis</i>	63
4.2.6	<i>Aplicações de cosmetotêxteis</i>	65
4.3	<i>Nano sistemas usados em cosmetologia</i>	66
4.3.1	<i>Cosmetotêxteis por nanopartículas</i>	67
4.4	<i>Aplicações dos cosmetotêxteis</i>	72
5.	DESAFIOS DO MERCADO	75
5.1	<i>Desafios do trabalho</i>	75
5.2	<i>Perspetivas</i>	76
5.3	<i>Aplicações</i>	76
5.4	<i>Considerações</i>	77
6.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	78
6.1	<i>Aplicação de microcápsulas por estamperia convencional</i>	78
6.1.1	<i>Materiais</i>	79
6.1.2	<i>Procedimentos</i>	79
6.1.3	<i>Tratamento Plasmático</i>	80
6.1.4	<i>Teste ângulo contato</i>	81
6.1.5	<i>Técnicas de Aplicação</i>	81
6.1.6	<i>Teste de Solidez</i>	84
6.1.7	<i>Resultados e Discussões</i>	85
a)	<i>Análise topográfica</i>	86
b)	<i>Análises ao Software ImageJ</i>	89
c)	<i>Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS)</i>	91
6.2	<i>Aplicação de nanopartículas por estamperia digital</i>	91
6.2.1.	<i>Características físico-químicas das tintas para estamperia digital</i>	92
a)	<i>Dimensão das Partículas</i>	93
b)	<i>Viscosidade da Solução</i>	93
c)	<i>pH da Solução</i>	94
d)	<i>Tensão Superficial da Solução</i>	95
e)	<i>Solubilidade dos Pigmentos</i>	96
f)	<i>Afinidade da Tinta com a Fibra</i>	96
g)	<i>Resultados</i>	96
6.2.2.	<i>Características físico-químicas das partículas funcionalizadoras em solução</i>	97
6.2.3.	<i>Procedimento experimental para impressão digital têxtil com NPs</i>	102
a)	<i>Equipamentos</i>	102

b)	<i>Materiais</i>	103
c)	<i>Tratamento Plasmático</i>	104
d)	<i>Procedimento para estampa</i>	104
e)	<i>Teste De Solidez</i>	104
	6.2.4. Resultados	105
a)	<i>Análise do coeficiente de atrito</i>	105
b)	<i>Espectroscopia de Refletância</i>	108
c)	<i>Espectroscopia por Infravermelho transformada de Fourier (FTIR)</i>	113
d)	<i>Microscopia de escaneamento eletrônico por contraste atômico (A + B)</i>	114
e)	<i>Microscopia de escaneamento eletrônico - análise topográfica (SE)</i>	114
f)	<i>Microscopia de transmissão eletrônica de baixo vácuo (LVD)</i>	115
g)	<i>Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)</i>	116
h)	<i>UPF - testes em amostras tratadas com NPs de ZnO</i>	117
i)	<i>Avaliação antimicrobiana de amostras tratadas com NPs de Ag</i>	121
7.	CONCLUSÕES	124
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estampados por blocos carimbos	4
Figura 2 - Estamparia manual a quadro	6
Figura 3 - Estamparia convencional carrossel automatizada.....	6
Figura 4 - Estamparia mecanizada a quadros	7
Figura 5 - Estamparia rotativa	7
Figura 6 – Fluxograma produtivo (a) estampa convencional (b) estampa digital.....	11
Figura 7- Máquina de estampa digital localizada.	15
Figura 8 - Máquinas de estampa digital para tecidos.....	15
Figura 9 - Cabeça de impressão com elétrodos de carga e placas de deflexão	16
Figura 10 - Esquema de cabeça de impressão com transdutor piezoelétrico modo deformação	16
Figura 11 - Esquema de classificação da tecnologia de impressão jato de tinta.....	17
Figura 12 - Sistema pij-dod, modelo cabeça impressão	17
Figura 13 - Impressão com pontos de área constante (a) e com área variável (b).....	18
Figura 14 - Formato de orifícios de saída de diversos fabricantes	18

Figura 15 - Máquina de estampar digital Mimaki TX3-1600 textile jet	20
Figura 16 - Máquina de estampar digital têxtil, printing solutionc série MS-JPK	21
Figura 17 - Máquina de estampar digital têxtil, printing solutionc série MS Lario	22
Figura 18 - Importância do espessante no pré-tratamento	27
Figura 19 - (a) "knife over table", (b) knife over roller", (c) "knife on air", (d) knife over blanket	27
Figura 20 - Fluxo do processo de impressão digital.....	30
Figura 21 - Máquina ramula modelo ms-ministenter da marca ms-italy	30
Figura 22 - Vaporizador contínuo modelo ms-vapo cont 15 sc da marca ms-italy	31
Figura 23 - Vaporizador contínuo rimslow steam xl-1850	31
Figura 24 - Máquina para lavagem contínua modelo ms-waster da marca ms-italy	31
Figura 25 - Circuito de tecido na rimslow wash-x como lavadora contínua	32
Figura 26 - Exemplo da interação covalente entre corante reativo e uma fibra	36
Figura 27 - a) estrutura molecular plana do corante ácido violeta, (b) estrutura molecular plana do corante ácido azul 45	36
Figura 28 - Estrutura molecular plana do corante disperso diazo	37
Figura 29 - Estrutura molecular plana do corante disperso c.i. Violeta	37
Figura 30 - Microencapsulação (cosmextotextile curative)	59
Figura 31 - (a) encapsulação micro e (b) molecular.....	59
Figura 32 - Representação dos vários estágios do processo de microencapsulação.	61
Figura 33 - Exemplo de aplicação de microcápsulas em tecidos	62
Figura 34 - (a) microcápsulas de pcm aplicadas na superfície do tecido, (b) adsorvidas nas fibras	62
Figura 35 - Estrutura química da ciclodextrina	63
Figura 36 - Microcápsulas de skintex® aplicadas sobre fibras	64
Figura 37 - Molécula de ciclodextrina.....	64
Figura 38 - (a) nanocápsula com óleo dissolvido no núcleo, (b) nanocápsula com óleo adsorvido a parede polimérica	66
Figura 39 - Estrutura de um lipossoma do tipo unilamelar	68
Figura 40 - Diferenças entre a matriz das SLN e NLC	69
Figura 41 - Modelos de mecanismos de encapsulação	69
Figura 42 - Funcionalização de fibras por hidrólise ácida	73
Figura 43 - Reação entre ácido policarboxílico e ciclodextrina	73
Figura 44 - (a) penetração de uma cadeia de alquila em fibra de poliéster, (b) ligação covalente entre a ciclodextrina e fibra de algodão.....	74
Figura 45 - Esquema gráfico da metodologia aplicada.	78
Figura 46 - Amostra de tecido utilizado para testes.	79

Figura 47 - Tela usada para gravar amostras com pasta + microcápsulas.	83
Figura 48 - Foulard padder BHP, roches, usado para aplicação das microcápsulas.	83
Figura 49 - Linitest c1-20 original Hanau.	85
Figura 50 - Amostra estampada sem aplicação de microcápsulas.	86
Figura 51 - Amostras estampada com aplicação de microcápsulas por foulard.	86
Figura 52 - Amostras sem tratamento com microcápsulas.	86
Figura 53 - Amostra com microcápsulas submetida a 5 lavagens.	86
Figura 54 - Amostra com microcápsulas submetida a 10 lavagens.	86
Figura 55 - Microcápsulas parte exterior da amostra.	87
Figura 56 - Microcápsulas parte interior da amostra.	87
Figura 57 - Detalhes da película fixação das microcápsulas.	87
Figura 58 - Amostra com microc. sem lavagem.	87
Figura 59 - Amostra com microc. após 5 lavagens.	87
Figura 60 - Amostra com microc. após 10 lavagens.	87
Figura 61 - Detalhe microc. incorporadas por estamperia a quadro.	88
Figura 62 - Detalhe lateral microc. incorporada por estamperia a quadro.	88
Figura 63 - Amostra (i) com 1 passagem pelo plasma.	89
Figura 64 - Amostra (ii) com 2 passagens pelo plasma.	89
Figura 65 - Amostra (iii) com 4 passagens pelo plasma.	89
Figura 66 - Amostra (iv) com 6 passagens pelo plasma.	89
Figura 67 - Viscosímetro brookfield DV-E	94
Figura 68 - Representação de forças de coesão em líquidos.	95
Figura 69 - Impressora Epson 4880, adaptada para têxtil.	102
Figura 70 - Software neorip.	103
Figura 71 - Frictorq, equipamento laboratorial para medir coeficiente atrito em têxteis.	106
Figura 72 - Detalhes tinta +NPs Ag impressas sobre amostra ampliada 1000x.	114
Figura 73 - Detalhes NPs ZnO impressas ampliada 5000x.	114
Figura 74 - Detalhes de NPs de Ag impressas sobre tecidos com ampliação de 6000x.	115
Figura 75 - Detalhes NPs Ag impressas sobre amostra ampliada 50000x.	115
Figura 76 - Detalhes NPs ZnO impressas 1000x.	115
Figura 77 - Detalhes NPs ZnO impressas sobre amostra ampliada 50000x.	115
Figura 78 - Microscopia IVD em solução de NPs de ZnO	116
Figura 79 - Transmissão da radiação ultravioleta	120

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comparativo entre custo e volume de produção nos sistemas convencional e digital	14
Gráfico 2 - Análise EDS comparativas de amostras com e sem microcápsulas incorporadas.	91
Gráfico 3 - FTIR amostras tratadas com NPs de Ag.....	113
Gráfico 4 - Análise EDS amostras com tratamento com Nps de Ag por impressão digital.	116
Gráfico 5 - Análise EDS amostras com tratamento com Nps de Zn por impressão digital	117

LISTA DE TABELAS

tabela 1 - Uso de pigmento em função do sistema da cabeça de impressão.....	39
tabela 2 - Publicações sobre acabamentos funcionais têxteis.....	49
tabela 3 - Empresas/fornecedores de acabamentos funcionais têxteis.....	52
tabela 4 - Marcas de produtos com acabamento antimicrobiano no interior de fibras.....	52
tabela 5 - Acabamentos antimicrobianos para os têxteis - (empresas / fornecedores)	54
tabela 6 - Acabamentos antimicrobianos para fibras - (companhias / fornecedores)	54
tabela 7 - Nanotecnologia - (empresas / fornecedores).....	55
tabela 8 - Exemplos de aplicações de cosmetotêxteis.....	65
tabela 9 - Condições e dosagens de plasma aplicados no substrato têxtil.....	80
tabela 10 - Ângulo de contato das amostras do substrato têxtil.....	81
tabela 11 - Quantificação das microcápsulas aplicadas em amostras têxteis com diferentes pré-tratamentos.....	90
tabela 12 - Especificação técnicas da tinta pigmentada sublinova G7.	96
tabela 13 - Resultados das características físico-químicas das tintas pigmentadas analisadas para o trabalho.....	97
tabela 14 - Características físico-químicas das soluções comparativamente as tintas pigmentadas.	99
tabela 15 - Resultados das análises físico-químicas das soluções com NPs de Ag em diferentes concentrações.....	100
tabela 16 - Análise dinâmica solução tinta e NPs de Ag à 80g/L.....	101
tabela 17 - Análise dinâmica solução tinta e NPs de Ag à 50 g/L.....	101
tabela 18 - Resultados análise físico-química da solução tinta com NPs de ZnO.	102
tabela 19 - Medidas comparativas de coeficiente de atrito em amostras tratadas com solução de nps sem corante.	107

tabela 20 – Medidas comparativas de coeficiente de atrito em amostras tratadas com solução de tintas+NPs.	107
tabela 21 – Coordenadas da cor de amostras com e sem NPs.	110
tabela 22 – Diferença CIELab entre amostras com e sem NPs.	110
tabela 23 - Coordenadas da cor de amostras padrão (impressa apenas com tinta).	110
tabela 24 - Coordenadas da cor de amostras impressas com tinta+NPs Ag.	111
tabela 25 - Coordenadas da cor de amostras impressas com tinta+NPs ZnO.	111
tabela 26 - Diferença CIELab entre amostras padrão e com aplicação de NPs de Ag com coloração.	111
tabela 27 - Diferença CIELab entre amostras padrão e com aplicação de NPs de ZnO com coloração.	111
tabela 28 - Coordenadas da cor de amostras sem lavagem.	112
tabela 29 - Coordenadas da cor de amostras com teste solidez a lavagem – sem plasma (5x).	112
tabela 30 - Diferença CIELab entre amostras padrão (com NPs) e após 5 lavagens.	112
tabela 31 - Coordenadas da cor de amostras com NPs, com tratamento plasmático, sem teste solidez à lavagem.	112
tabela 32 - Coordenadas da cor de amostras com NPs, com tratamento plasmático, com teste de solidez a lavagem (5x):	113
tabela 33 - Diferença CIELab entre amostras padrão (com NPs) e após 5 lavagens (ambas pré-tratadas com plasma).	113
tabela 34 - Quantificação de elementos da amostra. Edax Zaf quantification (standardless).	117
tabela 35 – Quantificação de elementos da amostra. Edax Zaf quantification (standardless).	117
tabela 36 – Classificação UPF	118
tabela 37 – Quadro comparativo de UPF em amostras sem e com NPs de ZnO.	121
tabela 38 - % de bactérias reduzidas.	122

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM –Microscopia de Força Atômica
BL - Comprimentos de Dobragem
CAD – Desenho auxiliado por computador
CDs – Ciclodextrinas
CIJ – Jato de tinta contínuo
CMC - Carboximetilcelulose
DBD- Dupla Barreira Dielétrica
DOD – Jato de tinta intermitente
EDS - Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva
FFCA - Análise de coeficiente de atrito de fibra
FTIR - Espectroscopia por infravermelho transformada de Fourier
MA - Capacidade de absorção de umidade
NLC - Vetores lipídicos nanoestruturados
NPs - Nanopartículas
OS – Jato de tinta pulsante
PEG - Polietileno Glicol
RS - Espectroscopia de Refletância
RUV – Radiação Ultravioleta
SEM - Microscopia de Escaneamento Eletrônico
SEM, A+B - Microscopia de Escaneamento Eletrônico - Contraste atômico
SEM, SE - Microscopia de Escaneamento Eletrônico - Análise topográfica
SLN - Nanopartículas de lípidos sólidos
SPF - Fator de Proteção Solar
TEM, LVD - Microscopia de Transmissão Eletrônica de baixo vácuo
UPF - Fator de proteção UV
UV – Ultravioleta
WRA - Ângulo de recuperação de rugas
XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X
XRD – Difração de Raios-X

I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico está a proporcionar grandes inovações na indústria têxtil, e esta procura responder às expectativas dos consumidores através da criação de novos produtos com novas funções, para algo além do efeito estético e decorativo, como afirma Almeida (2006). Conforto e desempenho dos produtos, questões ecológicas, de saúde e segurança, são preocupações cada vez mais consideradas pelos consumidores nas suas escolhas. Para as empresas, além destas questões, há ainda fatores como o custo na obtenção destes quesitos, o atendimento das exigências governamentais e da sociedade como um todo.

Atualmente, e cada vez mais, será necessário aliar as necessidades, desejos e preocupações da sociedade, com questões tecnológicas e económicas para o desenvolvimento de produtos têxteis avançados. Portanto, para além da estética, “os têxteis tenderão a ter funções específicas visando a proteção, saúde e bem-estar”, diz Pérsico (2005).

Para atender estas necessidades, uma das grandes tendências será a aplicação de acabamentos funcionais em têxteis. Estes acabamentos têm a finalidade de conferir propriedades específicas através de aplicação de produtos químicos. Alguns exemplos são funções antibacterianas, anti estáticas, proteção UV, anti envelhecimento, anti-celulite (Pérsico, 2005), repelência à água, à sujidade e retardantes de chama (Yadav et al., 2006). Entre estes acabamentos funcionais há um segmento específico que será destacado, os cosmetotêxteis. Um cosmetotêxtil, como o próprio nome indica, é a união de um artigo têxtil (fibra, tecido ou produto confeccionado acabado) com um cosmético, principalmente através do uso de técnicas de microencapsulação e nanoencapsulação; ou seja, é um acabamento que funcionaliza o têxtil para que tenha efeitos de cosméticos.

Por quê não se vêem frequentemente no mercado produtos têxteis com acabamentos funcionais?

Isto se deve a vários motivos, porém, podem ser resumidos em três principais: o alto custo dos produtos, as barreiras tecnológicas e a falta de informação dos consumidores em relação aos efeitos dos cosmetotêxteis.

Assim sendo, é necessário desenvolver estes produtos com as suas melhores características, mas que tenham viabilidade técnica, produtiva e comercial.

Atualmente, há várias formas de aplicação dos cosmetotêxteis aos tecidos, mas em sua grande maioria, é feito através do processo de foulardagem.

Tendo isto em causa, e olhando as barreiras à implantação comercial deste tipo de produto, objetiva-se propor uma outra forma de aplicação, que seja mais eficiente, através de inovações no processo de pré-tratamento e aplicação.

Com relação ao processo de pré-tratamento, usar-se-á o plasma Dupla Barreira Dielétrica (DBD), e posteriormente far-se-á a aplicação a estamperia digital.

A estamperia digital surgiu há pouco mais de duas décadas como alternativa produtiva, e desde então vem evoluindo consideravelmente. Esta tecnologia está a ganhar força e destacar-se no segmento têxtil, pois resolve um problema já recorrente das encomendas: o tamanho cada vez mais reduzido e totalmente incompatível com as linhas de produção de elevadas metragens, como é o caso da estamperia convencional ao quadro e rolo. (Marques e Neves, 2004).

A estamperia digital permite maior flexibilização produtiva, pois possibilita lotes menores, maior variação de modelos e resposta mais rápida ao mercado.

O efeito desejado pelos produtos funcionais nos têxteis, muitas vezes pode ser conseguido com aplicações específicas em determinados locais das peças, como exemplo, pode-se aplicar um produto antitranspirante somente na parte das axilas, não sendo necessário aplicar noutras áreas, nem nos dois lados do tecido. Isto proporcionaria uma grande economia na aplicação, bem como um menor desperdício, comparado aos métodos convencionais de aplicação por impregnação em soluções.

Neste projeto pretender-se desenvolver os compostos, a tecnologia e a técnica para uma aplicação bem-sucedida de acabamentos funcionais, especificamente cosmetotêxteis, com o uso da estamperia digital.

II. MOTIVAÇÃO

Atualmente os consumidores estão mais desejosos de novidades que satisfaçam suas necessidades, e com maior informação, questões ecológicas, de saúde e segurança são preocupações cada vez mais presentes na escolha dos produtos e serviços. Para a indústria crescem questões económicas e as exigências governamentais.

Em resposta às exigências mencionadas, a indústria têxtil procura desenvolver produtos que venham de encontro a estes anseios. Assim, torna-se urgente desenvolver artigos que tenham funções para além da estética, com foco na proteção, saúde e bem-estar. Neste último quesito, bem-estar, destacam-se estudos sobre cosmetotêxteis, que são têxteis com funções cosméticas, exemplos são os têxteis anti-celulite, anti envelhecimento, hidratante, perfumados e protetores UV, anti-bactérias e fungos.

Contudo, os cosmetotêxteis ainda são relativamente pouco comercializados, por razões como o alto custo, produtos de baixa qualidade e pouca informação em relação aos seus benefícios;

que provocaram má impressão sobre os mesmos. As duas questões técnicas – alto custo e baixa qualidade - devem ser resolvidas por pesquisas que as busquem minimizar.

Este trabalho busca uma forma de resolver estes problemas, através da aplicação de elementos funcionais por meio da estamperia digital. Pretende-se proporcionar a aplicação em partes específicas do produto, mais eficiente, reduzindo assim as quantidades de produtos funcionais aplicados às peças, necessária para obter o efeito pretendido, reduzindo assim o custo, pois haverá menor consumo do produto, uma vez que este será aplicado em apenas uma face do têxtil. Também permitirá produzir produtos de maior qualidade, pois pretende-se uma aplicação mais eficiente, que seja feita em partes específicas do têxtil, onde as quantidades necessárias serão aplicadas nos locais realmente necessários das peças; além de permitir menos desperdício de elementos funcionais nas soluções durante a aplicação, melhorará o controle das quantidades aplicadas na tinta e menor produção de efluentes. Com relação à qualidade, a resistência à lavagem é item fundamental, pois o efeito deve permanecer no têxtil o maior tempo possível, e isto será realizado com a ativação por plasma, para proporcionar melhor ligação entre as cápsulas e os têxteis.

Conseguir aplicar uma técnica que reduza o custo de processamento, dos elementos funcionais aplicados, elimine ou minimize os efluentes, e obtenha produtos de qualidade comprovada é nosso objetivo com este trabalho.

III. OBJECTIVO

Este projeto pretende aplicar produtos de acabamento funcionais (cosmetotêxteis), através do uso da estamperia convencional e digital, produzindo materiais têxteis competitivos, ao nível da inovação incorporada, do preço e da sustentabilidade.

1. REFERÊNCIAL TEÓRICO - ESTAMPARIA

A estamparia é um processo de acabamento têxtil muito antigo, que evoluiu gradativamente ao longo dos tempos, tendo sido alvo de investigação e inovação ao nível de maquinaria, processos e produtos, originando múltiplos efeitos e propriedades associadas ao produto estampado. Nos dias de hoje, a estamparia é considerada um fator importante de qualidade no produto final, sendo uma mais-valia para o artigo, com um elevado potencial de valor acrescentado.

De acordo com Yamane (2008),

As primeiras estampas surgiram antes da era cristã e foram feitas na Índia e Indonésia. Os egípcios criaram as estampas no período "Eoptic" nos séculos V e VI a.C. Os fenícios produziram os primeiros têxteis estampados, usando o método de estamparia em blocos e a tecelagem trabalhada em fios de diversas cores formando estampas muito apreciadas pelo mercado. Outro método usado era o stencil, em diferentes estamparias, além de bordados em cores ricas e vibrantes.



Figura 1 - Estampados por blocos carimbos (Yamane, 2008).

Estampados que usavam técnica de serigrafia sobre linho foram encontrados por arqueólogos em tumbas egípcias. Há exemplos de estampados utilizando blocos de madeira sobre linho durante a Idade Média, técnica muito provavelmente trazida da Ásia e introduzida pelos romanos na Europa.

Os estampados europeus mais antigos datam do ano 543. Entretanto, foi a partir do primeiro milénio que têxteis estampados ganham destaque, quando Veneza se estabeleceu como forte porto de difusão de mercadorias entre o Leste e o Oeste da Europa. (Yamane, 2008)

Desde sempre, a estamparia veio atender as necessidades estéticas, e os seus padrões obedeciam em maior ou menor grau as culturas imperantes. Os desenhos e rapports refletiam o padrão da moda vigente de cada cultura, tendo forte impacto na cultura de moda e na forma de expressão do vestuário.

De acordo com Yamane (2008), em meados do século XIII, as tecelagens de Regensburg e Colônia, na Alemanha, demonstravam a influência de certos protótipos de padronagem oriental. Na Itália, durante o século XIV este fenômeno pôde ser observado com o desaparecimento dos temas animais e divisões arquitetônicas e com o florescimento dos estampados de flores cada vez mais estilizadas. Neste período, a moda dos têxteis de estampados florais se tornou generalizada. No século XV os padrões florais assumiram dimensões exageradas, com grandes romãs ou cardos estampados entre linhas sinuosas. Durante o século XVIII, os estampados nos têxteis passaram a sofrer a influência das grandes descobertas e viagens de exploração e as importações dos têxteis orientais tornaram-se lugar-comum. Cada vez mais, começaram a ser encontrados exemplos da flora exótica em padrões que exibiam flores e frutos desconhecidos na Europa até então. Isto se manteve até o final desse século, quando a moda voltou às suas origens ocidentais, com estampados mais simples, como margaridas, papoilas e rosas. Durante o século XIX, florais realísticas se mantiveram populares. Entretanto, algumas padronagens florais formais e estilizadas em algodão acetinado foram desenvolvidas durante o período Art Déco.

Mudanças como essas sempre ocorreram, sendo verificadas ao longo dos séculos. Os estampados sempre se relacionaram com a cultura, a forma de expressão de uma sociedade.

Ao longo da história, o estampado sempre esteve ligado à função estética e à comunicação. Atualmente vêem-se exemplos da aplicação da estampa para além das funções características, como a aplicação para a estampa de circuitos elétricos e o recente uso da estampa 3D.

Por isso, nos motivamos a desenvolver este projeto, aplicando efeitos funcionais aos têxteis, para além das características estéticas.

No último século a estampa deixou de ser manual e passou a ser mecanizada, proporcionando um elevado aumento da produção. Atualmente, esta é classificada de acordo com as técnicas utilizadas, em estampa convencional e digital.

1.1 Estampa convencional

Este termo começou a ser empregado com o advento da estampa digital, para haver uma diferenciação de tecnologias empregadas. A estampa dita convencional evoluiu ao longo dos tempos, mas manteve a sua técnica baseada em princípios de tempos de outrora.

Entre os processos convencionais de estampa, considera-se a estampa localizada, também conhecida como estampa à peça e a estampa em contínuo.

De acordo com Medeiros (2006), a estamparia localizada pode ser realizada de forma manual ou mecânica. Para cada cor da estampa é gravado um quadro, através de processo de fotolito, sobre uma tela esticada e presa ao quadro que pode ser de madeira, alumínio ou de ferro. Neste processo, a peça a ser estampada é fixada sobre uma mesa com cola temporária, onde se passa cada quadro de cor sobre a peça até formar a estampa desejada. Posteriormente, a peça é levada para à secagem, sendo que esta depende do tipo de estampa e da técnica estampada. No sistema mecânico, o processo de quadros é o mesmo que o manual, porém neste os quadros são presos a uma máquina rotativa que faz a troca de quadros automaticamente.

Existem vários tipos de estamparia localizada, sendo os mais utilizados os seguintes: à base d'água, clear, mix, glitter, puff, relevo, flocado, foil, quadricromia, devorê, textura. As suas diferenças estão na pasta e tinta utilizadas, na aplicação conjuntamente com elementos de acabamento e outros produtos químicos; mas basicamente, as técnicas de aplicação são as mesmas para estes processos.



Figura 2 - Estamparia manual ao quadro (4shared.com).



Figura 3 - Estamparia convencional carrossel automatizada (fashionbubbles.com).

A estampa em contínuo pode ser dividida de acordo com a forma de aplicação das pastas de estampar o artigo têxtil, nomeadamente pela utilização de rolo de cobre (em desuso), do quadro plano e do quadro rotativo. O grau de automatização que as máquinas adquiriram nos últimos dez anos permite aos operadores efetuarem o acerto dos quadros/rolos de uma forma minuciosa, bastante mais difícil quando o número de quadros/cores é elevado. Em termos de custos operacionais, a estampa por quadro plano é a mais económica, tratando-se de um processo intermitente e como tal menos eficaz em termos produtivos, quando comparada com a estampa por rolo. No caso rotativo (rolo), o processo deixa de ser intermitente e passa a ser contínuo, como consequência, a velocidade de produção é significativamente maior que no caso da estampa com quadros planos.



Figura 4 - Estampa mecanizada a quadros (vertexinternationalinc.com/products).



Figura 5 - Estampa rotativa (irmaashort.com.br/serviços).

É importante notar que a relação entre os métodos e custo não pode ser apenas baseada no método de estampar, pois é imperioso analisar um elevado número de variáveis, nomeadamente, tratamento do motivo a estampar, criação do *rapport* (tamanhos de

repetição), da *misonette* (fotolito - desenho em papel vegetal), abertura de um rolo com um custo bem mais elevado do que a abertura de um quadro, a metragem produzida por unidade de tempo, o tipo de desenho a estampar no artigo (número de cores, definição do desenho, características do desenho), etc., antes de se equacionar qual o método mais eficaz do ponto de vista economicista.

Duas outras técnicas que se assemelham ao método de estamparia, no que concerne ao efeito final de coloração localizada do artigo, e que são usadas já há bastante tempo, são a sublimação e o *transfer*. No que concerne à estamparia por sublimação, a impressão do motivo é efetuada num papel especial, que depois é transferido para o tecido por sublimação dos corantes dispersos. Essa transferência de cor, do papel para o tecido, ocorre na fase de vapor, sob condições controladas de tempo, pressão e temperatura. No *transfer* o processo é basicamente o mesmo, a diferença é que neste a estampa é superficial e na sublimação penetra no tecido. Trata-se de métodos que, embora atendendo bem às atuais necessidades de *quick response*, o processo de sublimação não é aplicável aos têxteis com a composição 100% celulósica e apresentam limitações em relação à tonalidade das cores. Os produtos finais obtidos com estas duas técnicas não se assemelham ao que se pretende obter no âmbito deste projeto.

1.2 Estamparia digital - a resposta ao mercado dinâmico

A impressão digital têxtil, popularmente conhecida como estamparia digital, há muito vem substituindo a estamparia convencional com grandes vantagens a criação de amostras e peças pilotos, por sua versatilidade, rapidez e flexibilidade. Entretanto, com o desenvolvimento de novos equipamentos, cada vez mais está a ser considerada para a produção em larga escala, e não somente para amostras. O mercado cada vez mais procura novidades de forma rápida, e está a pressionar as empresas a desenvolverem e produzirem de forma cada vez mais rápida suas coleções; também os lotes de produção são cada vez menores e mais customizados, inviabilizando grandes produções, o que sempre foi a vantagem da estamparia convencional.

Historicamente, a primeira impressora digital comercial foi desenvolvida em 1951 pela Siemens, seu sistema consistia na tecnologia de jato de tinta, conhecido como inkjet (impressão digital) (Ujiie, 2006).

O primeiro sistema de impressão digital têxtil surge em meados dos anos 70, foi desenvolvido pela empresa Milliken e ficou conhecido como Millitron. Este sistema usava ar comprimido

para conduzir as soluções de corante para os bicos pulverizadores, processo conhecido como atomização. (Lopes, 2009).

Mas foi na década de 90 que este sistema digital para impressão têxtil ganha força, devido à necessidade de atender à rápida demanda do mercado por produtos cada vez mais personalizados e diferenciados. Questões estas que o método tradicional de estampar não conseguia satisfazer, já que necessita de um elevado tempo de preparação.

A técnica de impressão em têxteis utiliza a tecnologia de jato de tinta, semelhante a impressão em papel, de forma especializada ou modificada.

No início, usava-se a tinta à base de água, para imprimir diretamente em tecido de poliéster, por técnicas como sublimação ou dispersão direta sobre o tecido. Porém, atualmente pode-se imprimir diretamente sobre nylon e seda usando tinta com corante ácida, e em fibras de celulose, tais como algodão e linho, com tinta contendo corantes reativos. Há também as tintas com pigmentos, que podem ser aplicadas diretamente sobre qualquer tipo de fibra têxtil, pois são insolúveis, não tem qualquer tipo de ligação química com a fibra, e para se fixarem, dependem de ligantes existentes na solução de estampar.

Esta tecnologia de jato de tinta atendia às necessidades de amostragem, mas atualmente, os principais fabricantes oferecem equipamentos especializados projetados também para a produção em massa.

A estamparia digital apresenta assim diversas vantagens que possibilitam maior competitividade nos produtos, nomeadamente:

- Resposta aos conceitos *just in time*;
- Redução do tempo de produção – menor tempo de planeamento, vantagens ao nível do mercado de tendências; pois não necessita de preparação e gravação de quadros ou cilindros, usados nos processos tradicionais;
- Maior possibilidade de criações digitais – integração dos sistemas CAD com os processos;
- Materialização das ideias mais rapidamente;
- Obtenção rápida de protótipos nas diferentes combinações de cores;
- Obtenção de estampados sem limitação de cores;
- Não há lotes mínimos, permitindo que se atenda qualquer necessidade;
- Menor impacto ambiental, pois não produzem efluentes, já que toda a tinta do processo é aplicada sobre o tecido, sem quadros ou cilindros. De acordo com Moltchanova (2011), o método de impressão digital em têxteis consome 30% menos água e 45% menos eletricidade comparado ao método convencional.

Estas vantagens também são apontadas por Gupta (2001). No seu trabalho ele cita as vantagens do uso da tecnologia de estampa digital:

- Personalização e resposta rápida: o conceito do fast fashion exige que a criação e desenvolvimento de produto sejam mais rápidos, a partir de concepção à produção.
- Impressão em superfícies novas e incomuns: impresso em produtos confeccionados, cópias de engenharia e têxteis técnicos.
- Pressão sobre os custos: menores lotes significa estoques menores e economia de espaço de armazenamento.

King (2011) apresenta também seus pontos de concordância neste quesito, indicando que:

- O método de impressão digital é um sistema altamente flexível, sendo capaz de responder rapidamente às mudanças da demanda do produto;
- Os produtos podem ser previamente testados e colocados a prova pelo mercado, já que as amostras podem ser impressas e compartilhadas com as equipes de vendas e clientes em potencial para a aprovação ou potencial aceitação do mercado. É muito importante este quesito, já que com recursos limitados de tempo e custo, pode-se tomar uma decisão mais embasada sobre a viabilidade mercadológica do produto;
- A impressão digital otimiza o uso de química, minimiza resíduos e permite um curto ciclo produtivo.
- Como esta tecnologia não é tão dependente de água e gera baixíssimos resíduos, suas instalações fabris não tem problemas de implantação em relação à localização.

Ainda Moltchanova (2011) apresenta uma lista de benefícios da estampa digital têxtil:

- Redução tempo de introdução de novos desenhos e modificações;
- Redução de custos para introduzir novos designs;
- Menores gastos de energia, água e material de consumo;
- Torna a localização da planta produtiva irrelevante para os custos;

Resumindo, a tecnologia de impressão digital têxtil simplifica o processo produtivo, elimina desperdícios e é ambientalmente amigável, “ecofriendly”. Veja o que diz Bowles e Isaac, 2009, p.18,

“Além das vantagens de design que oferece a impressão digital, a estampa em tecido por jato de tinta é muito mais ecológica que os métodos tradicionais. De acordo com estimativas, o consumo energético das impressoras digitais é de 50% menos que as rotativas, e também empregam menos tinta na produção da imagem, desperdiçam menos materiais e economiza água ao não ser necessário a lavagem de telas.”

A figura 6 apresenta o fluxograma (Gupta, 2001), que ilustra a diferença de tempos no processo produtivo para o desenvolvimento de produtos entre a estamparia convencional e a estamparia digital. Percebe-se um fluxo mais otimizado, resultando em economia de tempo, materiais e processos, pois há a eliminação de preparo de telas, gravuras e preparação da pasta. Ou seja, o tempo de inatividade e desperdícios são reduzidos. Isto também ocorre com os consumos de água e energia e resíduos de pastas.

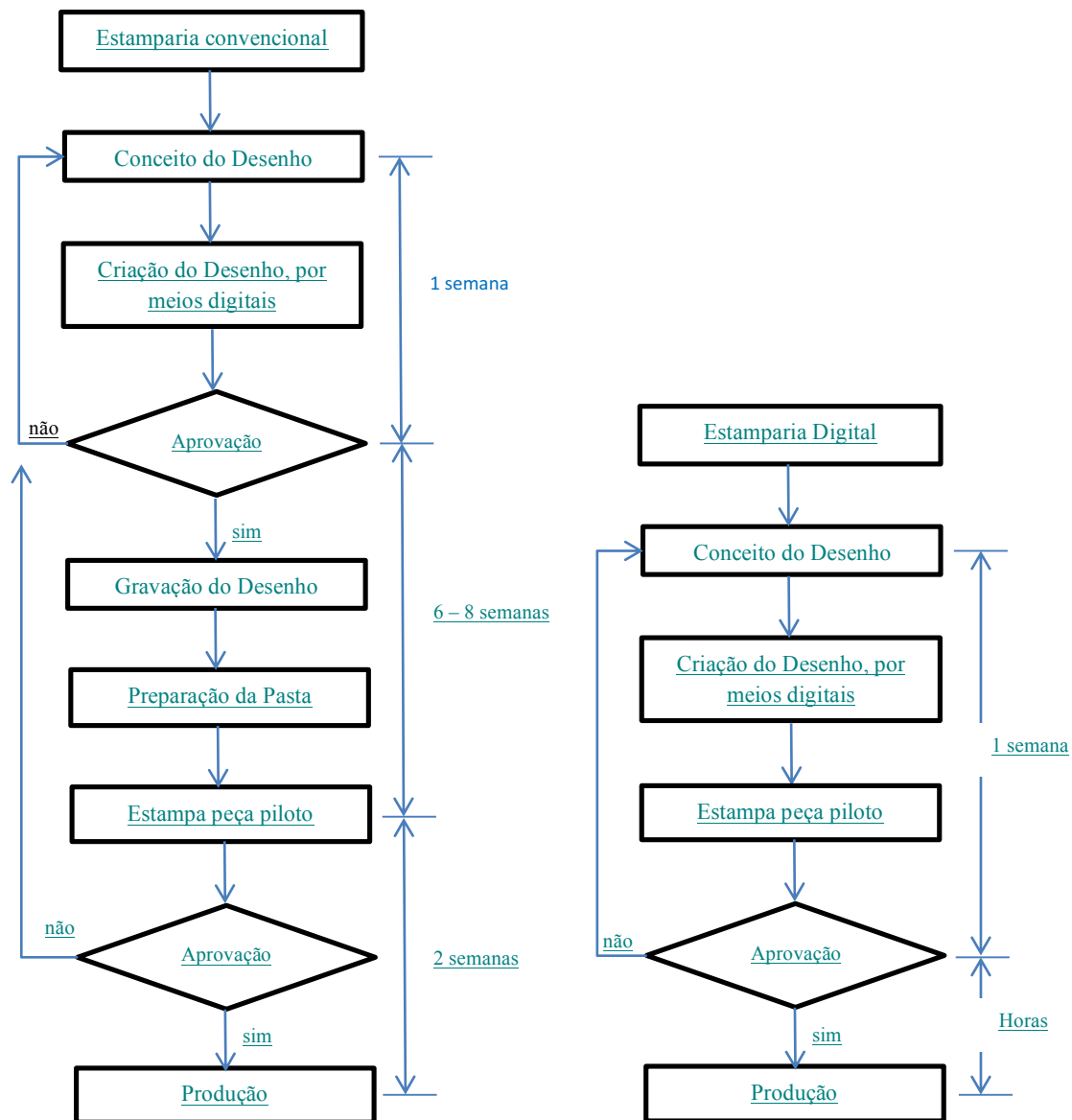


Figura 6 – Fluxograma produtivo (a) estamparia convencional (b) estamparia digital (Gupta, 2001).

Apesar das vantagens indicadas anteriormente e da grande flexibilidade de produção oferecida pelo método digital, a indústria têxtil tem sido lenta para adotar essa tecnologia para o sistema produtivo além da produção de amostras. Pela visão empresarial, podemos listar algumas questões de objeção:

- Mudar um parque fabril com equipamentos, muitos de grandes dimensões e adquiridos a custos elevados, por um equipamento de outra tecnologia demanda um grande investimento. Sem contar a necessidade de mudanças estruturais e venda dos equipamentos mais antigos muitas vezes a um preço depreciado.
- A implantação da estamperia digital provoca uma rutura tecnológica neste tipo de indústria de impressão têxtil, já que a forma de produzir será totalmente alterada. Esta tecnologia muda também a forma como é vista a mão-de-obra, que é qualificada para a velha tecnologia, mas para esta nova não tem qualificação.

Porém, o mais relevante são os desafios técnicos para implantação desta tecnologia, como indica Moltchanova (2011). Os principais são:

- O contato da cabeça de impressão com o têxtil causa distorção na imagem ou danifica a estampa.
- As tonalidades das cores podem sofrer variação, causadas tintas com diferentes características, de fornecedores diferentes, diferenças físicas nos têxteis.
- Tintas para uso em impressão digital são caras.
- As máquinas têm velocidades de produção limitadas.
- Atualmente, a impressão digital é viável, do ponto de vista economicista, para pequenas tiragens (abaixo de 1000m²).
- Piloidade do tecido.

King (2011) sumariza estes quesitos, informando que as barreiras para a adoção da impressão digital têxtil incluem a variabilidade da qualidade de impressão, complexidade dos requisitos de processamento e os dois fatores mais significativos - velocidade de impressão e custo por metro.

Dehghani et al. (2004) apontam a baixa velocidade produtiva e acrescentam pouca confiabilidade, já que os bicos podem entupir e provocar defeitos na estampa durante este processo, em princípio porque as impressoras são adaptações e desenvolvimentos a partir de impressoras de papel, e como a superfície dos têxteis são irregulares comparadas aos papéis, sua qualidade ainda não é parecida.

“Ao contrário do papel, que tem uma superfície relativamente lisa, substratos têxteis têm superfícies rugosas e isto faz com que a impressão a jato de tinta digital seja mais difícil de conseguir impressões de elevada qualidade. Substratos têxteis geralmente passam por uma fase de acabamento antes da impressão a jato de tinta digital. Bloqueios de bicos de impressão a jato de tinta têm a maior implicação quando a qualidade de impressão é avaliada visualmente. Este é um dos defeitos, os quais ainda persiste e tem efeitos sobre o aparecimento de variações censuráveis em zonas destinadas a ser uniforme em cor ou densidade ótica. É geralmente o resultado de pequenas imperfeições mecânicas, elétricas, químicas ou até mesmo nos componentes da impressora, que se estende a toda a largura e a altura da imagem impressa.” (Dehghani et al., 2004).

Entretanto, novos equipamentos apontam para a minimização destes problemas, e questões como velocidade e qualidade vêm sendo melhoradas a cada nova geração de equipamentos. King (2011) comenta que a tecnologia de impressão digital ganhará uma maior adesão para empresas que tem ênfase no design como um meio de diferenciar o produto de uma marca; empresas que olham para os sistemas de estado-da-arte para melhor servir os clientes em termos de impressão de curto prazo e de inovação em produtos, design e/ou modelo de negócio.

Assim, como a maioria das inovações, a adoção primeiramente ocorre para produtos diferenciados e de maior valor agregado, mas posteriormente, deve ser adotado pela maioria da indústria.

Esta tecnologia pode ter grandes efeitos econômicos sobre a impressão em têxteis, pois, apesar dos custos produtivos absolutos serem maiores que o da estamperia convencional, o custo relativo começa a ser mais competitivo, já que não demanda lotes mínimos de produção, pode atender todos os tipos de clientes de forma mais ágil, os equipamentos são menores e mais flexíveis, produção mais ágil e com prazos de entrega muito curtos (já que nenhuma configuração ou lavagem de ferramentas, tais como telas, são necessários e o tempo de inatividade é praticamente zero).

Lopes (2009), no gráfico 1 a seguir, relaciona os custos da estamperia convencional e digital. Pode-se ver claramente que para a estamperia digital, o custo não muda em função da área impressa, por isso, não há necessidade de lotes mínimos. Já para a estamperia convencional, a área é inversamente proporcional aos custos, pois são necessários altos volumes para que os custos unitários sejam minimizados. Isto deve-se aos custos fixos inerentes ao processo de estamperia convencional, como desenvolvimento do desenho, preparação e gravação de cilindros e quadros e preparação de pasta. Neste gráfico vê-se um ponto onde é possível ver a viabilidade de cada processo.

Para um desenho com cinco cores, a viabilidade comparada a estamperia digital quando a área a ser estampada for maior que 700m^2 , já para desenhos de 10 cores, somente compensa se estampar por cilindros para áreas superiores a 1100m^2 . Todos os valores abaixo disso compensam a utilização da estamperia digital.

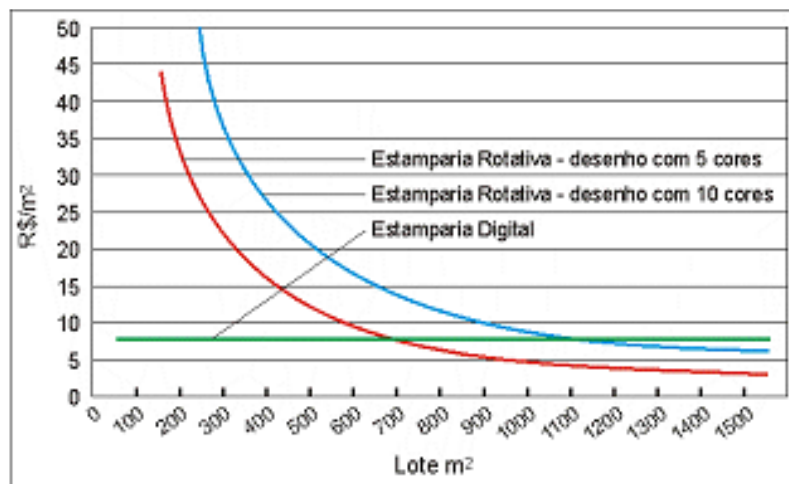


Gráfico 1 - Comparativo entre custo e volume de produção nos sistemas convencional e digital (Lopes, 2009).

Um importante fator que fará com que a adoção da estamparia digital seja mais rápida são os lotes cada vez menores de produção em função das necessidades de personalização mercadológicas.

Portanto, a aplicação de impressão a jato de tinta digital para têxteis avança rapidamente e prevê-se que as técnicas tradicionais, estamparia plana e rotativa podem, a médio prazo, serem substituídas por tecnologias de impressão digital (Dehghani et al., 2004).

A seguir, são apresentados alguns modelos de máquinas, que representam as tecnologias de estampar têxteis por processo impressão digital.

1.2.1 Maquinaria de estamparia digital

As máquinas da estamparia digital têxtil assemelham-se as impressoras a jato de tinta para papel. O seu processo de trabalho se assemelha muito a essas, porém, as tintas, a adaptação e os ajustes dos equipamentos diferem.

Estas contêm três elementos básicos, a “cabeça” de impressão (*printhead*), a tinta e o substrato onde esta última será depositada. É necessário que haja uma interação perfeita para que se produza um produto final de elevada qualidade.



Figura 7- Máquina de estampa digital localizada, modelo Kornit Avalanche 951 (costuraperfeita.com.br/edição/9).



Figura 8 - Máquinas de estampa digital para tecidos, modelos Qualijet HSB e 16 (signsul.com.br/estamparia_digital).

O sistema a jato de tinta na estamparia digital, conhecido como impressão digital, apresenta uma tecnologia capaz de lançar tinta líquida para um substrato têxtil, com a vantagem de não haver qualquer contato entre as cabeças que projetam as gotas de tinta e o substrato têxtil.

A tecnologia de impressão digital pode ser classificada em dois grandes grupos: um sistema de jato de tinta contínuo (CIJ – Continuous Inkjet) e um sistema de jato de tinta intermitente (DOD – Drop on Demand).

No sistema CIJ, a tinta é comprimida a pressão constante, fluindo continuamente através do orifício de injeção e com velocidade constante de gotejamento. Após deixar o orifício, as gotas passam entre os elétrodos de carga onde são carregadas eletricamente, estas ou são desviadas pelas placas de deflexão e lançadas sobre o substrato, ou então seguem para um ducto de recirculação de tinta. Os pontos no artigo têxtil que devem receber tinta para formar o desenho são selecionados eletronicamente.

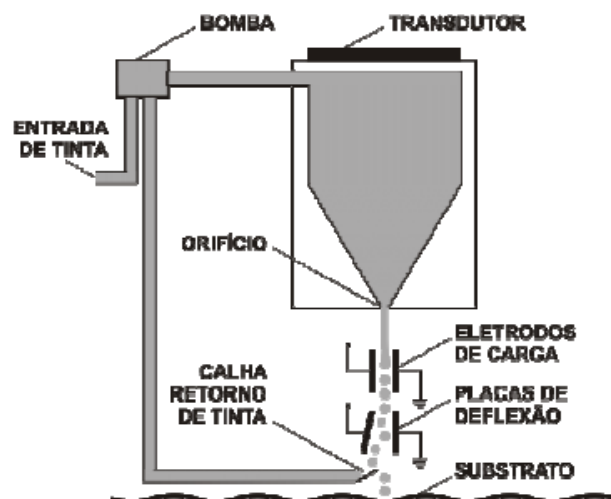


Figura 9 - Cabeça de impressão com eletrodos de carga e placas de deflexão (Lopes, 2009).

Nestes tipos de cabeças, é necessário o controle da condutividade elétrica das soluções corantes para que a deflexão eletrostática da gota seja a ideal.

No sistema DOD, dependendo da arquitetura da cabeça, pode ter o transdutor piezoelétrico fixado na membrana que forma a parede do bulbo, ou o próprio transdutor que forma o bulbo como ocorre nas versões mais recentes. Quando uma tensão elétrica é aplicada nos eletrodos do elemento piezoelétrico, o volume do bulbo reduz-se e faz com que a gota seja expelida pelo orifício.

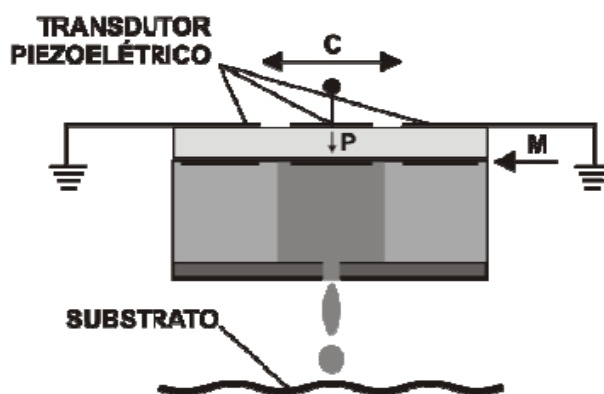


Figura 10 - Esquema de cabeça de impressão com transdutor piezoelétrico modo deformação (Lopes, 2009).

Há uma diversificação de marcas de tipos de cabeça de impressão atualmente no mercado, mas são baseadas em um dos dois sistemas anteriormente mostrados.

Vê-se na figura 11 a seguir a classificação da tecnologia de impressão Inkjet (jato de tinta), de acordo com Ujii (2006, pág. 30). Um sistema de Jato de Tinta Contínuo (CIJ – Continuous Inkjet) e um sistema de Jato de Tinta Intermitente (DOD - Drop-on- Demand). Encontra-se também referência (Tyler, 2005) a outro sistema híbrido, denominado Jato de Tinta Pulsante (PJ - Pulsed Jet).

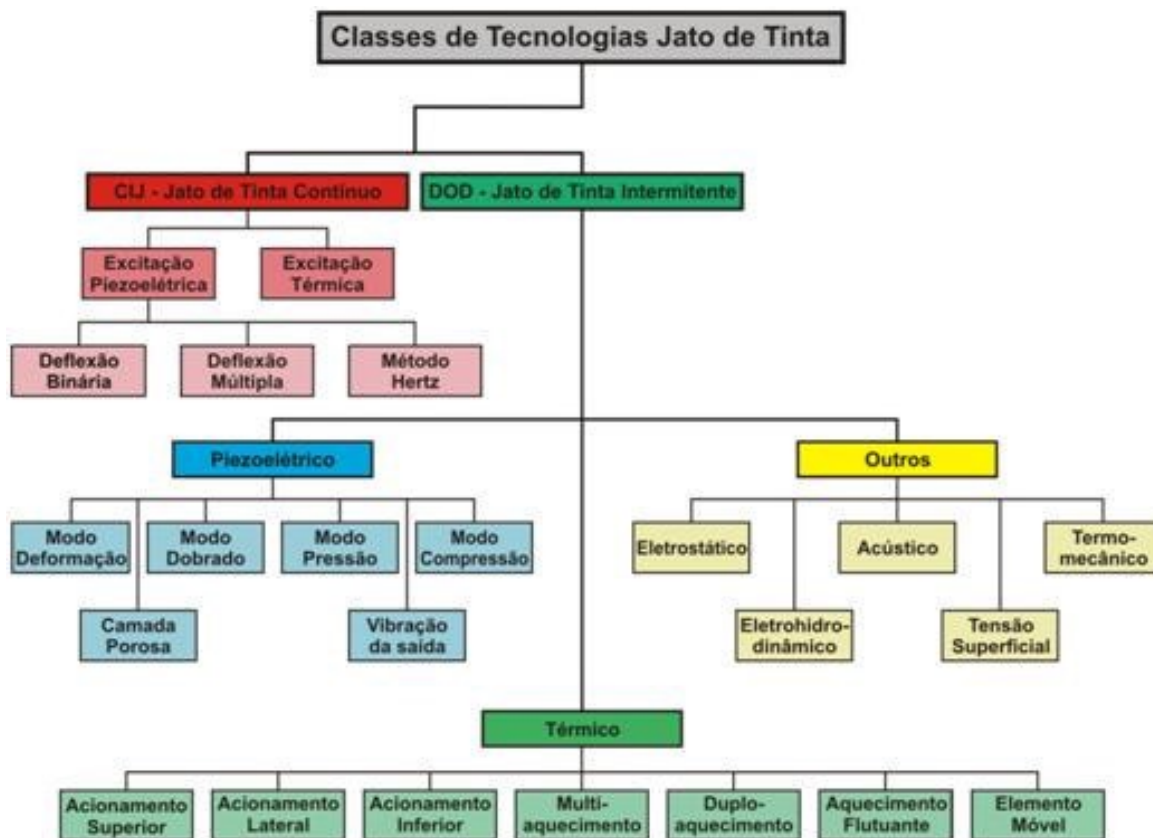


Figura 11 - Classificação da tecnologia de impressão jato de tinta (Lopes, 2009).

Pode-se observar por esta classificação, as diversas opções de cabeças de impressão. Cada uma se adaptando melhor ao tipo de equipamento e funcionalidade requerida.

No caso da impressora que usamos no âmbito deste trabalho, de marca Epson, a tecnologia do modelo de cabeça de impressão é o PIJ-DOD, onde o campo elétrico (C), e a direção dos vetores de polarização (P) gerados pelo material piezoelétrico são paralelos, conforme figura 12. O material piezoelétrico fica posicionado na parte superior e comprime a membrana (M) e esta por sua vez comprime a tinta que é expulsa através do orifício. Este modelo por gotejamento intermitente, conhecido como sistema é DOD, não possui elétrodos que desviam as gotas electromagneticamente. Assim, a carga elétrica da tinta não tem grande influência no resultado final da estampa.

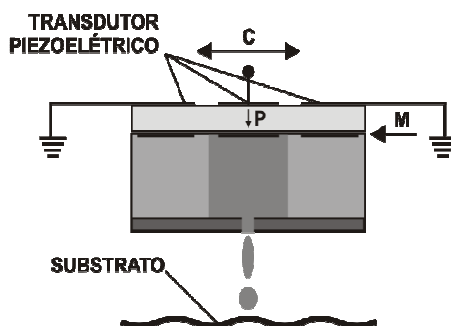


Figura 12 - Sistema PIJ-DOD, modelo cabeça impressão (Ujiie, 2006).

Um fator importante é relativo ao volume das gotas de impressão. De acordo com Lopes (2009), “o diâmetro do orifício da cabeça de impressão, para têxteis, é da ordem de 5 a 15 microns (10^{-6} m). O volume de tinta na gota é medido em picolitros ($1 \text{ pl} = 10^{-12}$ litro). Os valores típicos das gotas variam de 1,5pL a 20pL, mas projetam-se equipamentos com gotas de volumes inferiores a 1 pL.”

Obviamente, que quanto menores as gotas, melhores e mais definidas serão os estampados.

Com relação aos volumes das gotas, há no mercado as cabeças de impressão que injetam gotas de volume constante, sendo que seus pontos tem o mesmo diâmetro (figura 13.a); cabeças que injetam volumes diferentes, e assim, com diâmetros dos pontos de tamanhos variáveis (figura 13.b). De acordo com Tyler (2005), este último melhora a qualidade e a velocidade de impressão.

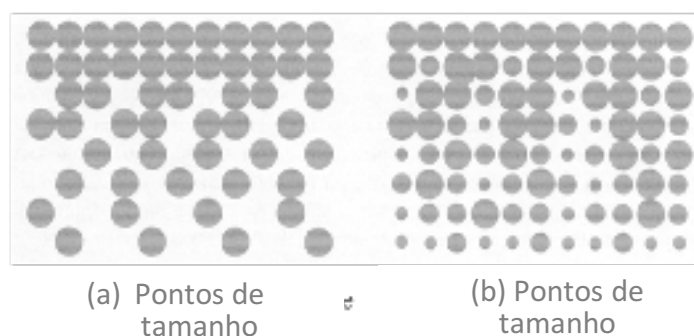


Figura 13 - Impressão com pontos de área constante (a) e com área variável (b) (Tyler, 2005).

Ainda segundo Tyler (2005) o tipo de gotas é determinado, dentre outros aspetos, pelo diâmetro e pelo formato do orifício das cabeças de impressão. A figura 14 ilustra alguns tipos de orifícios existentes no mercado.

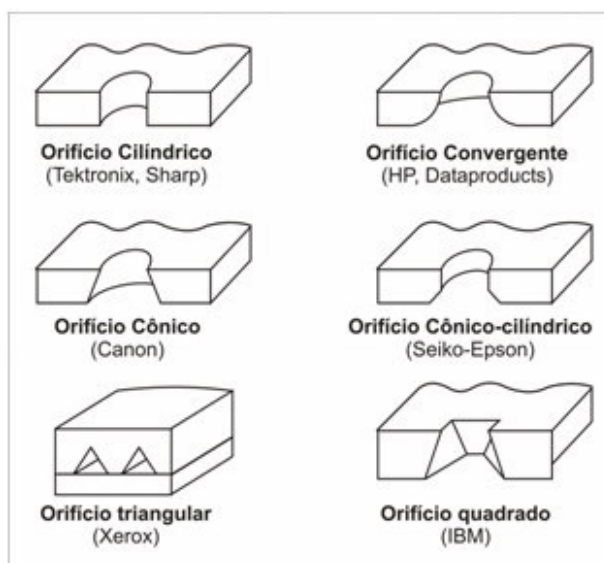


Figura 14 - Formato de orifícios de saída de diversos fabricantes (Tyler, 2005).

1.2.2 Equipamentos para estampa digital têxtil

Como mencionado anteriormente, os equipamentos de estampa digital vem evoluindo no mercado têxtil. No começo, eram basicamente usados para o desenvolvimento de amostras, devido a agilidade no desenvolvimento de protótipos - já que com estes, é possível criar amostras em tempos muito curtos, e fazer alterações rapidamente, - atualmente ganham mercado na área produtiva.

Além dos avanços dos equipamentos, que os torna a cada dia mais produtivos e competitivos em relação aos equipamentos convencionais de estampar, o mercado também passou a fazer pedidos com metragens cada vez menores. O mercado cada vez mais demanda maiores variedades nas estampas, e isto acarreta lotes em quantidades menores. e produtos cada vez mais personalizados.

Quando se reduz os volumes dos pedidos, o custo por unidade da estampa convencional aumenta. Pois nesta há custos fixos que não dependem do volume, como a preparação das pastas e tintas, dos desenhos e a preparação e gravação de cilindros ou de quadros.

De acordo com um relatório na edição nº 170 (2014/08/19), da Têxtil Outlook Internacional pela empresa global de informações de negócios Intelligence Textiles, atualmente a produção mundial de têxteis impressos digitalmente apresenta forte crescimento, com taxa anual de 25%. Ainda assim, os têxteis impressos digitalmente representam apenas 2% do total da produção têxtil estampada no mundo inteiro. Apesar do rápido crescimento, a sua previsão é haver uma quota de 5% até 2017.

Ainda de acordo com este relatório, as áreas que mais se beneficiarão da estampa digital serão: o segmento de vestuário de luxo, permitindo aos retalhistas deste segmento produzir pequenas quantidades de alta qualidade, com peças de edição limitada de forma economicamente eficiente; a área de customização em massa, em que um consumidor é capaz de personalizar um produto pela escolha de um projeto em uma página Web dedicada na loja on-line de um retalhista para posterior produção de uma impressora digital têxtil; bem como os lotes de baixos volumes.

Desse modo, é fácil perceber que a estampa digital tem um fator determinante na produção de tecidos funcionalizados, por suas possibilidades de produzir peças em escala reduzida e produção de alta flexibilidade.

No entanto, este mesmo relatório diz que a adoção generalizada de impressão digital têxtil para a produção em massa vai depender da capacidade dos fabricantes de máquinas para desenvolver impressoras têxteis digitais com velocidades que rivalizam com os de máquinas de impressão têxtil convencional de produção.

1.2.3 Impressoras digitais

Para Lopes (2009), o mercado têxtil dos tecidos estampados digitalmente abrange vários nichos, entre estes, os principais são: camisaria masculina, roupas femininas, roupas esportivas, linha praia, tecidos para decoração, revestimentos para estofados, linha automobilística, cama, mesa, toalhas e tecidos laminados.

Percebe-se que o processamento e impressão digital têxtil atendem a uma ampla variedade de usuários finais e aplicações de impressão de especialidade. Além disso, abre uma nova dimensão e possibilita uma série de aplicações de impressão de especialidade que são limitados apenas pela imaginação e criatividade dos prestadores de serviços de impressão (Chandavarkar, 2013).

Obviamente, cada tipo de produto requer diferentes tipos de tecnologia e equipamentos. Como exemplo, os tecidos de decoração precisam de equipamentos com grande largura, mas que não priorizam imagens com grande resolução. As impressões para peças de vestuário de luxo requerem uma ótima resolução, e vestuário de praia e camisaria exigem alto conforto e demandam equipamentos menores. Ou seja, cada característica diferente entre os artigos têxteis demanda tecnologias e equipamentos próprios.

As primeiras máquinas de estampar digitais foram adaptações de equipamentos de impressão gráfica e de sinalização, as plotters gráficas (Lopes, 2009).

Exemplos são as impressoras de grande formato (WFP- wide-format color inkjet printers), apresentadas a seguir.

A série Mimaki Tx, de origem japonesa, que teve início em 1998. A primeira versão foi a Mimaki Tx-1600s, que foi facilmente adaptada para tecido devida à alta qualidade de sua cabeça e seu baixo custo. Em agosto de 2001 surge a Tx2-1600 e, a partir de outubro de 2004, a Mimaki Tx3-1600 Textile Jet, figura 15, que utiliza cabeças PIJ-DOD Epson (Ujiie,2006).

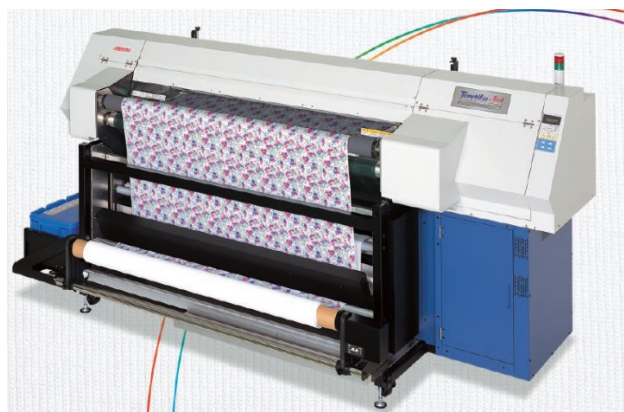


Figura 15 - Máquina de estampar digital MIMAKI Tx3-1600 Textile Jet (Ujiie,2006).

Até então, não existiam projetos pensados para o mercado têxtil, nem para as características da estamparia têxtil.

Foi então, a partir deste período que as empresas começaram a desenvolver equipamentos voltados especificamente para a estamparia digital.

Um dos grandes problemas encontrados no desenvolvimento das máquinas de estamparia digital sempre foi a baixa velocidade do processo produtivo. Esta limitação acabava por minar a adoção das mesmas.

Porém, a tendência atual das impressoras têxteis digitais é o aumento da velocidade de impressão, associado a uma alta resolução, de forma a se obter a melhor relação custo/benefício. A título de exemplo, atualmente, o mercado apresenta impressoras (MS-JPK e MS-JP6) com velocidade de produção que se aproximam, igualam ou superam as máquinas de estampar com quadros ou rolos convencionais. A MS-JPK pode ser configurada com até 4 linhas de cabeças de impressão, as quais podem conter de 4 a 8 cores. A configuração mais simples, JP14K, isto é, 1 linha de cabeças de impressão e 4 cores, permite estampar têxteis com 1800mm de largura a uma velocidade de até 600m/h (metros lineares por hora), equivalentes a 980m²/h (MS - Printing Solutions). A resolução de impressão pode variar de 720x540 a 720x1080 dpi.



Figura 16 - Máquina de estampar digital têxtil, Printing Solutionc série MS-JPK, 2013 (msitaly.com).

Já a MS-JP6 que possui apenas 1 linha de cabeças de impressão, pode ser configurada para imprimir com 4 a 8 cores e permite uma velocidade de produção máxima de 160m/h (MS – Printing Solutions).

Para além da MS – Printing Solutions, existem outras máquinas com vantagens competitivas e que estão no mercado, uma delas é a MS LaRio. Esta máquina é diferente das impressoras digitais têxteis atuais, com a cabeça de impressão a mover-se no sentido da largura do tecido, o qual permanece parado durante esse movimento e, a seguir, a deslocar-se um passo à frente e a tornar a parar para permitir que as cabeças de impressão se desloquem novamente

e produzam a impressão digital, sendo este um fator importante que influencia a velocidade de estampagem.



Figura 17 - Máquina de estampar digital têxtil, Printing Solutionc série MS LaRio, e seu esquema de funcionamento (expandsystems.com/ms-lario-digital-textile-printer).

A introdução de novas tecnologias influencia a sociedade e modifica as estruturas produtivas globais, com novas máquinas e novos sistemas a serem fundamentais para o desenvolvimento da estamparia digital no mercado. Apesar da evolução verificada nesta última década, observa-se ainda que há muito a explorar e desenvolver com esta tecnologia. Considera-se que um dos pontos-chave desta evolução será a cabeça de impressão, pois determina a velocidade de impressão, a fiabilidade, o consumo de tinta e a qualidade de impressão, de acordo com Lopes (2009).

1.2.4 Inovador pré-tratamentos dos substratos têxteis para estamparia digital

Neste tipo de impressão/estampagem, a preparação do tecido é a primeira etapa. Esta é crucial para que a tinta, ao entrar em contato com o tecido, encontre um ambiente ideal para a sua fixação.

Oliveira (2013) comenta que sem qualquer pré-processamento, alguns substratos têxteis têm uma menor capacidade de reter a água, corantes e pigmentos, produtos de acabamento e pastas de estampar. Isto deve-se, sobretudo, à morfologia e às propriedades químicas das fibras, fazendo com que a estamparia, tal como os outros processos, possam apresentar um rendimento menor e uma baixa solidez em sua aplicação.

Ainda de acordo com Oliveira (2013), o tratamento plasmático tende a otimizar a interação entre a superfície da fibra com os produtos de acabamentos aplicados à mesma em três níveis: 1) provoca a melhoria das propriedades de molhabilidade do artigo têxtil, reduzindo ou anulando a necessidade de agente molhante. 2) torna mais eficiente o rendimento dos produtos químicos aplicados no processo, devido a uma melhor interação fibra/produto de acabamento, causando economicidade pois reduz as quantidades dos produtos necessários. 3) pode ocorrer maior interação entre fibra/produtos, reforçando suas ligações e provocando melhorias nas propriedades finais dos materiais têxteis e uma maior durabilidade dos efeitos conseguidos.

Além disso, outras vantagens são observadas nos substratos têxteis após o tratamento plasmático, como limpeza da superfície do tecido, melhor aparência superficial, redução da tendência da formação de pilling, melhoria no toque, amaciamento único quando combinado com amaciadores tradicionais, entre outros.

Usualmente os tratamentos prévios para estes têxteis são realizados em foulards e ramulas ou calandras, devendo adaptar-se o processo de preparação a cada tipo de substrato.

Muitos destes pré-tratamentos usam a aplicação de banhos em soluções químicas com produtos que podem conter como exemplo ácidos e hidróxidos, além de outros produtos que podem ter um efeito nocivo ao meio-ambiente. A aplicação de descarga plasmática pode reduzir ou mesmo eliminar a necessidade de aplicação de pré-tratamentos com estas soluções, reduzindo o tempo e temperatura dos processos, ou associados com estes possa tornar o processo mais eficiente e produtos de melhor qualidade.

Como forma de elucidar este fato Radetic et al. (2007) realizaram um estudo de tingimento em amostras de fibras de linho, aplicando às mesmas dois diferentes tratamentos: uma descarga plasmática RF com potência de 100 W, durante 2.5, 5 e 10 minutos e um tratamento enzimático com celulase com as concentrações de 1, 3 e 5% (s.p.f). Ambas as amostras, após os tratamentos, foram tingidas com corante direto e corante ácido a baixa temperatura. Os resultados apresentaram que as amostras que sofreram tratamento plasmático tiveram um esgotamento mais rápido e com melhor qualidade, comparadas com as sem tratamento plasmático. A conclusão deste estudo informa que as áreas amorfas da fibra, que causavam uma dificuldade de acesso do corante à fibra, foram degradadas pelas enzimas favorecidas pela aplicação plasmática. Isto também foi concluído pelo estudo de Wong, et al. (2000), que aplicou plasma de baixa temperatura sobre amostra de tecidos de linho, o que resultou na melhoria dos resultados após a aplicação do tratamento enzimático associado ao tratamento plasmático.

De acordo com Oliveira (2013),

Nithya et al. (2011) estudaram o efeito de um plasma de corrente contínua (DC) e do tratamento enzimático com celulase sobre a hidrofiliidade de tecidos de algodão. Após diferentes tratamentos (tratamento plasmático, tratamento enzimático, plasma/enzima e enzima/plasma), foram verificadas mudanças físico-químicas através do uso dos testes de capilaridade, SEM, XRD e FTIR. Os resultados revelaram que os tratamentos plasmático e enzimático aumentam a rugosidade e o número de sítios ativos da amostra, devido à remoção dos compostos não celulósicos, consequentemente foi responsável pelo aumento da hidrofiliidade do tecido de algodão.

Isto comprova que o uso da aplicação plasmática para o tratamento de substratos têxteis tem vantagens comprovadas, evidenciadas nestes exemplos.

1.2.5 Pré e Pós-Tratamento

Assim como em processos de acabamentos têxteis convencionais, os têxteis estampados por impressão digital têxtil necessitam muitas vezes de pré e pós-tratamentos.

Estes tratamentos têm a função de preparar o têxtil, eliminando sujidades, fibras soltas e curtas, tornando branco e recetivo aos tratamentos aquosos, para favorecer a interação corante-fibra. Os tratamentos a serem aplicados dependerão dos tipos de fibras (naturais, artificiais ou sintéticas), e dos resultados desejados.

Didaticamente, podem-se dividir os tratamentos entre físicos e químicos.

Os tratamentos físicos, como a escovagem, chamuscagem, navalhagem, flanelagem e esmerilagem, já são bem conhecidos e não serão objeto deste estudo. Também não serão os tratamentos químicos húmidos, como a desencolagem, mercerização, fervura alcalina, branqueamento e branqueamento ótico, pois são tratamentos que fogem do objetivo deste trabalho.

Neste trabalho, serão focados os tratamentos diretamente relacionados com o aumento da qualidade do estampado aplicado por estamparia digital, como tratamentos que melhorem a adesão e a fixação dos estampados.

1.2.6 Processos de pré-tratamentos específicos para estamparia

Os tratamentos aplicados a estamparia digital diferenciam-se dos da estamparia convencional.

Na estamparia convencional, a pasta é preparada através da adição de todos os produtos necessários à mesma, num processo conhecido como “all-in”. Entretanto, esta preparação

deve ser feita pouco antes do seu uso, devido a baixa estabilidade da pasta, ocasionada pela interação dos produtos entre si, que poucas horas depois perdem suas propriedades. Isto faz com que o processo de estampar convencional não necessite de pré e pós-tratamento característico da estamparia digital.

Entre os mais importantes produtos adicionados a pasta de estampar, estão os espessantes e fixadores, que evitam que a pasta migre, facilitam a interação corante-fibra, que dependendo da classe do corante podem ser sais, ácidos ou base.

Para a estamparia digital o uso do processo “all-in” seria extremamente prejudicial, pois o elemento fixador, além de ser corrosivo, tem partículas dissolvidas com carga, que prejudicariam as cabeças de impressão que funcionam através da aplicação de campos eletromagnéticos para deflexão das gotas, como o caso das cabeças de impressão CIJ. De acordo com Lopes (2009), “estes íões dissolvidos, variando em cada tipo de solução corante, produziram níveis distintos de condutividade e provocariam descontroles na formação das gotas e em seus ângulos de desvio”.

Por não ter elementos que possibilitem a maior interação entre corante-fibra, os têxteis a serem impressos com corante através da estamparia digital devem passar por processos de pré-tratamento que evitam a absorção em demasia do corante ou a deformação dos desenhos.

Já para estampados obtidos com tintas pigmentadas utilizados na estamparia digital, não é necessário qualquer tipo de tratamento de revestimento. Isto se deve pelo fato das tintas com tintas pigmentadas já conterem ligantes nas suas composições. No pós-tratamento usa-se basicamente o processo de fixação através da termofixação, sem necessidade de processos de lavagem e secagem. No entanto, a gama de cores obtidas utilizando tintas pigmentadas sobre têxteis é menor do que a obtida com tintas com corantes, e tintas pigmentadas podem dar a sensação de toque mais duro ao têxtil (Chevli, 2008).

1.2.7 Pré-tratamento / revestimento

O pré-tratamento tem a função de revestir o tecido com uma solução, em prol de um objetivo principal, que é o de produzir uma boa adesão e fixação entre a fibra e o corante.

Deve-se proceder a aplicação de pré-tratamentos em têxteis onde serão impressos com corantes, dado que na impressão digital não devem ser incorporados produtos auxiliares, para manter a tinta de impressão digital o mais fluída possível, para sustentar a impressão de boa qualidade.

Os elementos contidos nas pastas de estampar para se proceder a um bom processo, como espessantes, ácidos ou álcalis, humectantes e fixadores, não podem ser adicionados nas tintas contendo corantes da estampa digital, pois danificariam a máquina digital, o que obriga a sua adição prévia no substrato têxtil que irá ser estampado.

Macedo (n.d) em um texto traduzido, apresenta as informações segundo a Dra. Kathryn Pearstine, gerente de desenvolvimento de tintas da Dupont, informando que os espessantes utilizados no pré-tratamento são quimicamente similares àqueles utilizados na estampa têxtil convencional. Estes devem ser compatíveis com os químicos da tinta e serem facilmente removidos na lavagem posterior. Porém, os níveis de espessante adicionado devem ser bem menores que o da estampa convencional.

Além dos espessantes, os pré-tratamentos devem conter ácidos ou álcalis, para manter o pH correto para que o corante penetre na fibra do tecido e permita que se dê a reação corante-fibra. A escolha do ácido ou álcali está vinculado à química da tinta. Humectantes são utilizados para permitir fácil difusão do corante no interior da fibra no processo de vaporização.

Ainda segundo a Dra. Kathryn Pearstine, citado no texto de Macedo (n.d), "quando uma gota de tinta encontra o substrato pré-tratado, o espessante incha e cria um ambiente viscoso e, em conjunto com os outros componentes do pré-tratamento, determina o grau de extensão sobre a penetração através do tecido".

O pré-tratamento é tipicamente aplicado no substrato têxtil utilizando-se um foulard e o tecido é posteriormente seco em uma câmara de secagem.

A aplicação do espessante é usado para evitar que o corante migre no tecido, saindo do contorno do desenho. Este tratamento tem outra importante função, a de evitar o excesso de penetração da gota, diminuindo o consumo das tintas corantes, um dos itens de maior custo neste processo.

Ao contrário da estampa convencional, que utiliza espessantes para produzir pastas com viscosidades até 5000 mPa.s, que favorecem a imobilização da gota, na estampa digital são utilizadas tintas com baixo nível de viscosidade, muito semelhante ao da água. Isto se dá para facilitar o fluxo de tinta na máquina digital, evitando má formação das gotas no processo de estampagem e também entupimentos na cabeça de impressão da máquina.

A seguir, a figura 18 apresenta uma imagem que exemplifica as diferenças entre tecidos impressos com tintas com corantes em tecidos pré-tratados e não tratados com espessante. No caso dos não tratados, percebe-se a fuga da gota do corante da área delimitada no desenho.

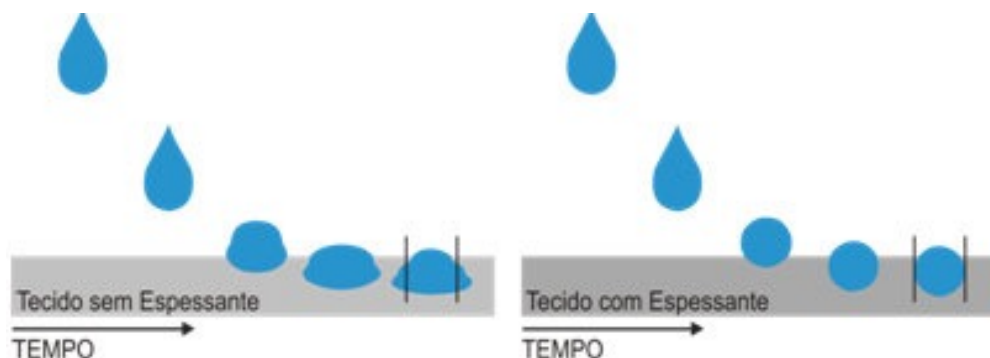


Figura 18 - Importância do Espessante no pré-tratamento (Lopes, 2009).

Os espessantes, além de outros elementos auxiliares fixadores, são aplicados uniformemente nos tecidos através de processos de pulverização/spray, foulard ou revestimento a faca/espátulagem.

Pulverização: Nesta técnica, o têxtil é impregnado por pulverização da solução diretamente sobre o têxtil.

Foulardagem: Este é um processo comum utilizado para pré-tratamentos na indústria têxtil e para o qual se utiliza um foulard. O tecido passa através de um balseiro onde recebe a solução de impregnação. Depois de deixar o balseiro, o tecido é espremido entre dois rolos de borracha. A quantidade de solução impregnada no tecido depende, principalmente, da pressão entre os rolos, a velocidade a que o tecido é transportado e o tipo de material.

Revestimento à faca: Neste processo, a solução de acabamento é aplicada diretamente sobre o tecido e espalhada uniformemente com uma faca. A espessura da película depositada sobre as fibras é regulada diretamente pela distância entre a lâmina e o tecido. Existem diversas variantes deste processo, como o tipo de faca a ser colocada sobre uma mesa, o processo por rolo e esteira sob o tecido (Ripoll et al., 2010).

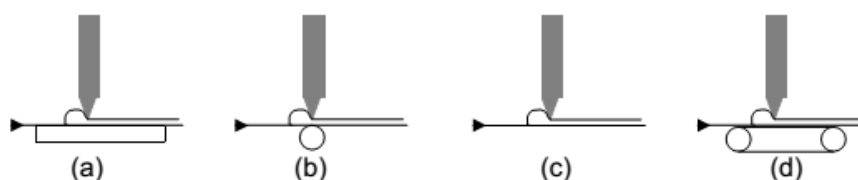


Figura 19 - (a) "Knife over table", (b) "Knife over roller", (c) "Knife on air", (d) "Knife over blanket", (Ripoll et al, 2010).

Uma vez que não existe um pré-tratamento universal para todos os tipos de corantes, cada tipo requer a sua própria solução de tratamento prévio.

É importante que os elementos químicos adicionados no pré-tratamento (espessantes e fixadores) não reajam com o corante, porque poderiam formar subprodutos insolúveis que

poderiam prejudicar a qualidade final do produto, nomeadamente a solidez à lavagem e fricção.

Os corantes que são comumente usados para tintas têxteis em estampa digital são: reativo (fibras celulósicas), ácido (fibras de animal e poliamida) e disperso (poliéster).

Para as tintas com corantes reativos são utilizados espessantes, álcali e ureia, nos pré-tratamentos. Os espessantes usados para esta classe de corantes são à base de alginato de sódio, extraídos de algas marinhas não reagem com o corante, por possuir carácter aniónico e carga negativa como a dos corantes. Ainda, segundo Lopes (2009),

Atualmente estão sendo pesquisados espessantes sintéticos do tipo polímeros hidrófilos não iônicos como, polioxietileno diisopropil éter, copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, polióxietileno lauril éter e derivados da hidroxialquil aminas. Todas essas formulações buscam substituir em qualidade e custo o emprego do alginato de sódio.

Para favorecer a ligação entre esta classe de corante reativo e as fibras, um meio alcalino é ideal, pois favorece as ligações covalentes. Para isto, são adicionados carbonato de sódio, ou o bicarbonato de sódio (menos energético). Já a ureia é utilizada como solvente e agente higroscópico, para facilitar a difusão da estrutura do corante até o interior da fibra, onde ocorre a reação entre corante e o grupo hidroxilo da fibra.

Para a classe de corantes ácidos, são aplicados no pré-tratamento espessantes, ureia e um ácido. Os espessantes mais indicados para esta classe de corantes são de origem vegetal, estáveis nas condições ácidas requeridas para a correta fixação do corante ácido à fibra. Para este tipo de corante, o meio ácido é necessário para que ocorra a protonação do grupamento amino da fibra.

Para os corantes dispersos, usa-se também o espessante com Alginato de Sódio, que atua inibindo a migração do corante durante a termofixação. Espessantes sintéticos também são utilizados como alternativa para o alginato.

1.2.8 Pós-tratamento

Assim como no processo convencional, os estampados digitais necessitam ser tratados após o processo de estampa. O pós-tratamento tem a função de fixar os corantes, onde efetivamente ocorrerá a interação corante-fibra, e após isto, remover as partículas de corantes que não reagiram totalmente com a fibra.

É importante lembrar que, assim como no pré-tratamento, cada classe de corante necessita de condições específicas para sua fixação, bem como de auxiliares na lavagem final, que garantam as propriedades de solidez máximas.

No artigo de Macedo (n.d), a Dra. Kathryn Pearstine comenta que as etapas que são usadas no pós-tratamento são a vaporização ou termofixação, lavagem e secagem. "...todas as três etapas são necessárias para que se obtenham as características máximas de cor e solidez para as tintas a base de corantes".

A vaporização fornece o efeito térmico necessário para a completa interação entre corante e fibra, fixando o corante que não havia reagido.

Após, é imprescindível uma lavagem subsequente para a remoção do corante que não reagiu e de todos os outros produtos do pré-tratamento não consumidos.

Encontramos na publicação de Lopes (2009), os processos de pós-tratamento, respectivos para cada tipo de corante, determinados a seguir:

- Corante reativo: pode ser termofixado à 130°C durante 6-8 minutos ou vaporizado à 102°C durante 8 minutos. Em seguida é lavado a frio, lavado a quente, ensaboado, enxaguado a frio e finalmente secado. Durante a lavagem devem ser utilizados produtos que evitem a contaminação do fundo, pelos corantes que não tenham sido fixados.
- Corante ácido: necessita vaporização a 102°C durante 30-45 minutos. Dependendo da profundidade das cores é necessária uma lavagem com produtos auxiliares para evitar a contaminação do fundo.
- Corantes dispersos: utilizam normalmente uma lavagem redutiva, com hidrossulfito de sódio, para a remoção das partículas superficiais de corantes dispersos.

As tintas pigmentadas também necessitam da termofixação, mas tem como vantagem dispensar a parte de lavagem, já que são fixadas ao tecido pelo ligante, não precisando de processamento húmido.

1.2.9 Equipamentos para pré e pós-tratamento

O tipo e a características de cada um dos equipamentos estão relacionados com o processo utilizado e com o conjunto corante/fibra.

A figura 20 apresenta o processo de impressão têxtil digital de uma forma esquemática.



Figura 20 - Fluxo do processo de impressão digital (Lopes,2009).

Muitos dos equipamentos para estes processos de pré e pós-tratamento são semelhantes aos utilizados nos acabamentos já conhecidos da indústria têxtil. Como a ramula, que pode ser utilizada para a impregnação e secagem no pré-tratamento ou no acabamento final e acondicionamento do produto estampado. Na figura 21 é possível observar a ramula modelo MS-Ministenter da marca MS-Italy.



Figura 21 - Máquina ramula modelo MS-Ministenter da marca MS-Italy (Lopes, 2009).

O vaporizador é usado na maioria dos processos para fornecer maior interação entre corante e fibra. Este processo é usado nos corantes para a estamparia digital, com exceção do disperso. A seguir temos 2 modelos de vaporizadores nas figuras. 22 e 23.



Figura 22 - Vaporizador contínuo modelo MS-Vapo Cont 15 SC da marca MS-Italy (Lopes, 2009).



Figura 23 - Vaporizador contínuo Rimslow Steam XL-1850 (Lopes, 2009).

O processo de lavagem após a estampagem digital também é comum. É usado para remover o excesso de corante que não interagiu com a fibra, evitando manchas após a aplicação. A figura 24 apresenta uma lavadora contínua e a figura 25 apresenta um conjunto formado por lavadora e secagem.



Figura 24 - Máquina para lavagem contínua modelo MS-Waster da marca MS-Italy (Lopes, 2009).

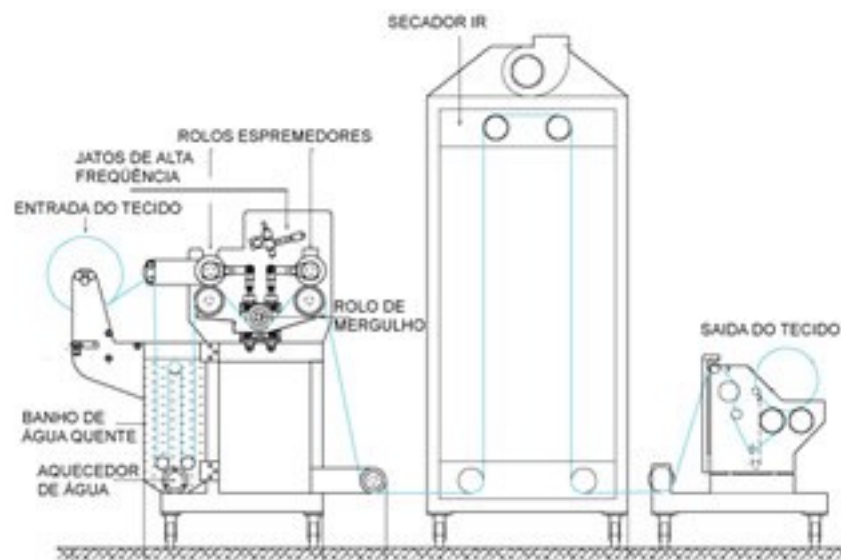


Figura 25 - Passamento de tecido na Rimslow Wash-X como lavadora contínua (Lopes, 2009).

2. TINTAS TÊXTEIS PARA ESTAMPARIA DIGITAL

Os produtos indutores de cor são os corantes têxteis clássicos, devidamente adaptados sob a forma líquida. Os produtos que determinam a cor ao substrato têxtil são classificados em dois grandes grupos: pigmentos e corantes. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula, onde os polímeros apresentam maiores dimensões, e na solubilidade, onde os pigmentos são insolúveis ao meio onde serão aplicados, ao contrário dos corantes, que geralmente são solúveis. (Saron e Felisberti, 2006).

Estas características por si só diferem na forma da aplicação de pré-tratamentos (no caso dos pigmentos não necessitam, pois possuem ligantes a sua solução e a solubilidade é adequada para a estamparia), bem como no pós-tratamento (onde os pigmentos necessitam somente de termofixação).

Relativamente a sua aplicabilidade, ambos apresentam vantagens e desvantagens, e a escolha do qual usar dependerá dos resultados desejados.

Os corantes apresentam uma maior gama de cores, suas tonalidades são vivas, tem uma maior capacidade de absorção luminosa, não são abrasivos, e exigem pré e pós-tratamentos, que tornam os processos de estamparia mais morosos. Já os pigmentos são mais baratos, não migram, não necessitam de pré-tratamento, e seu pós-tratamento resume-se a termofixação, mas tem menor gama de cores e sua tonalidade é mais opaca.

As tintas usadas para impressão digital podem ter como veículo os solventes orgânicos (metil-etil-cetona, etanol, glicol), óleos (glicóis e hidrocarbonetos de cadeia longa), resinas de troca de fase (estruturas orgânicas de cadeia longa), fluido polimerizáveis em presença de raios ultra violetas ou base aquosa, de acordo com as seguintes formulações típicas para uma solução de tinta para impressão digital.

Solução corante	
630 g	Água desmineralizada
210 g	Solvente orgânico
70 g	Agente tensoativo
8 g	Agente bacteriostático
4 g	Solução tampão (buffer)
8 g	Outros (complexantes, antiespumante, etc.)
70 g	Corante ou pigmento
1000 g	Total

Nesta formulação, observa-se a presença de água, acrescida de solventes hidrossolúveis, matéria corante (corante ou pigmento), aditivos (tenso-ativos, antiespumante, etc.) e ainda um ligante (binder), no caso das tintas pigmentadas (Lopes, 2009).

Cada um desses elementos influencia na viscosidade e características químico-físicas importantes para o trabalho da cabeça de impressão, como a viscosidade, cargas elétricas, estabilidade, etc. Estes parâmetros devem ser verificados na utilização na estampa digital a fim de se controlar a qualidade de impressão.

2.1 Características importantes nas tintas

A seguir apresenta-se as principais características em tintas aplicadas à estampa digital.

Pureza: nas tintas para estampa digital não pode haver impurezas, a fim de evitar entupimentos do sistema geral e as cabeças de impressão.

Viscosidade: é de grande importância, pois a viscosidade não deve ser tão alta que seja necessária uma grande pressão para expelir a gota, nem tão baixa que possibilite um gotejamento por gravidade.

Tamanho das partículas dos corantes e pigmentos: suas dimensões variam muito, mas em geral os pigmentos são maiores do que os corantes. Isso dependerá do tamanho dos bicos das cabeças de impressão, mas como parâmetro, informa que as partículas não devem ter dimensão superior a 200nm.

Uniformidade no tamanho das partículas: como o entupimento da cabeça de impressão é um fato crítico, as partículas devem ser as mais uniformes possíveis.

pH: deve permanecer constante, utilizando-se para isso um sistema estabilizador (agente tamponador) compatível com o corante utilizado.

Estabilidade dispersiva: este é outro fator crítico para as soluções das tintas, pois determinam se as partículas tenderam a se manterem equidistantes ou se aglomerarão. Nas tintas as partículas não podem aglomerar, pois com isto criariam dimensões maiores que entupiriam o sistema das cabeças de impressão.

Sperling (2008), comenta que o potencial zeta pode indicar a estabilidade de uma solução, relativos a agregação ou não de suas partículas, influenciadas por suas cargas elétricas. Se as partículas forem carregadas com cargas iguais e se repelirem com força suficiente para superar a tendência de agregação, diz-se que a solução, suspensão ou emulsão está em estabilidade coloidal. Quanto maior o valor do potencial zeta (mV), mais provável que a suspensão seja estável. Duarte (pág. 53, 2008), informa que os “valores em módulo

superiores as 30mV das suspensões coloidais são consideradas estáveis”.

Tensão superficial do corante: esta é outra variável importante, pois, assim como a viscosidade, influencia diretamente a formação da gota, o gotejamento autónomo e a penetração no tecido. Por isso, este fator deve ser levado em conta, mantendo a estabilidade e permitindo o bom trabalho do sistema de impressão digital.

Solubilidade: os corantes apresentam afinidade com as fibras e também são solúveis, permitindo que o veículo de transporte os leve até o interior das fibras, para reagirem com as mesmas. Já no caso das tintas pigmentadas, estas não possuem solubilidade, ou seja, não reagem com as fibras, sendo que sua ligação às mesmas se dá basicamente através de um agente ligante fixador (binder).

Toque: os corantes, por interagirem com as fibras, geralmente apresentam um toque mais suave, ao contrário dos pigmentos, que ficam na superfície das mesmas com o ligante.

Solidez: os pigmentos em geral apresentam maiores solidez (à luz e a lavagem), do que os corantes, contudo para uma elevada solidez à fricção a utilização de pigmentos não é indicado.

Afinidade com a fibra: os corantes têm afinidade, os pigmentos não.

Variações e tonalidade: os corantes apresentam maior variação na gama de cores, e também maiores graus de tonalidade. Com os pigmentos, geralmente não se obtém cores vivas.

Cobertura: como a opacidade é maior nos pigmentos, estes apresentam maior cobertura que os corantes.

Preço: no cômputo geral, os pigmentos são mais económicos do que os corantes, pois não necessitam de tantos processos anteriores e posteriores, bem como seu poder de cobertura é maior.

2.2 Ligações tintas-fibras têxteis

Atualmente utilizam-se corantes reativos, ácidos, dispersos e as tintas pigmentadas. Para cada tipo de fibra existe uma classe de corantes apropriada, nomeadamente, os corantes reativos usados para o algodão, viscose, seda e lã; os ácidos indicados para a poliamida e lã; os dispersos utilizados para o poliéster. Para além dos corantes, existe também a possibilidade da utilização de tintas pigmentadas, sendo que estes se adequam a todas as fibras.

Relativo aos corantes, a sua afinidade é determinada pelo tipo de ligação que tem com as fibras têxteis.

Os corantes reativos, indicados para uso em fibras celulósicas, podendo ser utilizados também com as fibras proteicas tais como seda e lã, forma uma forte ligação com a fibra – ligação covalente – e por isso, confere ao artigo uma elevada resistência à lavagem.

Na figura 26 é possível observar um esquema da reação entre o grupo hidroxílico da fibra, produzindo uma ligação química estável. Isto produz um tingimento com excelentes propriedades de solidez à lavagem, bem como cores brilhantes com valores elevados de croma e com boa solubilidade em água (Guaratini e Zanoni, 2000).

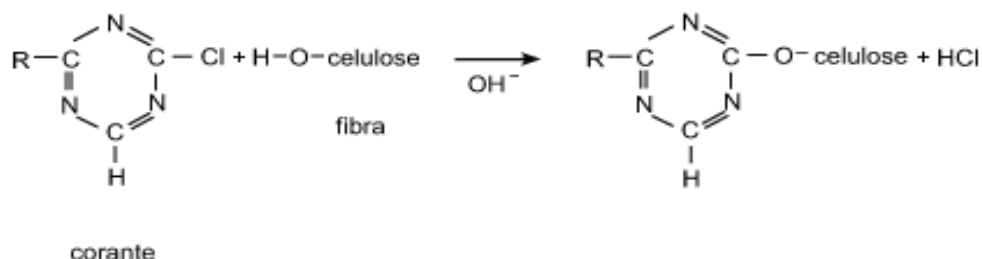


Figura 26 - Interação covalente entre corante reativo e uma fibra (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos, com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. Por serem portadores de grupamentos solubilizantes sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), tem elevada solubilidade em água, e são indicados para a estamparia de fibras proteicas, lã e seda, bem como para fibras de poliamida. No processo de tingimento, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxílico das fibras proteicas, na forma não-protonada. Nas figuras 27 *a* e *b*, apresentamos duas estruturas químicas planas para o corante ácido.

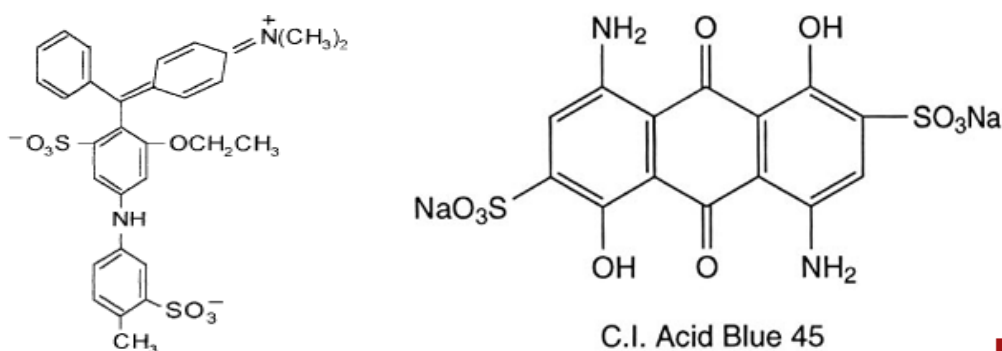


Figura 27 - a) Estrutura molecular plana do corante ácido violeta, (b) Estrutura molecular plana do corante ácido Azul 45 (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes dispersos são utilizados principalmente para estamparia em poliéster. Possuem baixa solubilidade em água, mas podem ser aplicados com soluções aquosas finamente dispersas, como suspensões micro dispersas. Podem ser aplicados diretamente sobre os

tecidos, ou por transferência térmica, pelo método conhecido como sublimação, onde primeiramente o desenho é aplicado sobre um papel, e posteriormente transferido para o tecido com ajuda do calor e pressão. Este processo de transfer fornece estampas de excelentes definições. Por serem de baixa solubilidade em água, sua penetração e difusão nas fibras de poliéster se dá no processo de vaporização/termofixação após a estampagem. Assim sendo, apresentam cores com excelentes propriedades de solidez, aliadas a cores brilhantes.

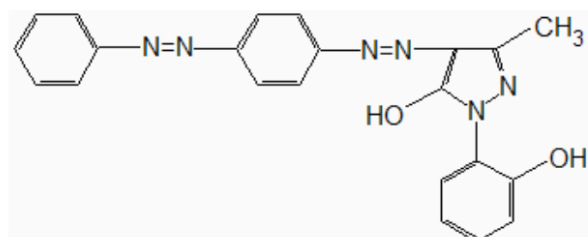


Figura 28 - Estrutura molecular plana do corante disperso diazo (Alonso, 2008).

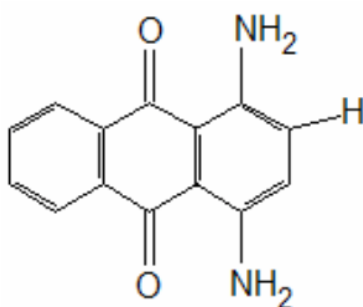


Figura 29 - Estrutura molecular plana do corante disperso C.I. Violeta (Alonso, 2008).

2.3 Tintas Pigmentadas

Desde 1200 aC os pigmentos são obtidos a partir de matérias-primas minerais, vegetais e resíduos de animais. A partir do século XIX, com o desenvolvimento na área química e têxtil, deu-se uma grande expansão na gama de pigmentos sintéticos. Atualmente, o pigmento seja talvez uma das colorações mais comumente e extensivamente usadas em tingimento de fibras, devido à sua fácil aplicação a uma grande variedade de fibras e aspetos ambientais amigáveis (Wang e Yin, 2013).

Casqueira e Santos (2008), definem um pigmento como “sendo um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este”.

Menda (2011) apresenta a seguir uma classificação dos pigmentos:

Pigmentos inorgânicos: se dividem em naturais e sintéticos. Os naturais possuem menor cobertura, maior dificuldade de dispersão e menor poder tintorial; já os sintéticos, devido a sua produção controlada, têm algumas propriedades melhoradas, conferindo maior cobertura, uniformidade na cor, poder tintorial superior e melhor dispersão, o que resulta em estabilidade na aplicação. Os pigmentos inorgânicos são produzidos com óxidos de sais de metais como ferro, cobre, cromo, chumbo e cádmio. Entretanto, estes três últimos, por serem considerados poluentes e prejudiciais à saúde de quem os manipula, deixaram de ser utilizados, sendo substituídos por pigmentos orgânicos menos tóxicos. O destaque dos pigmentos inorgânicos é o dióxido de titânio, que é o pigmento branco mais usado. Já entre os coloridos destaca-se o óxido de ferro, pois possui tons desde amarelo e vermelho até preto, e por ter ótima resistência à luz. Há também pigmentos de amarelo de cromo e de laranja de molibdênio.

Herbst e Hunger (2006) informam que os pigmentos inorgânicos são de aplicação rápida, e sua característica reológica (melhor relação viscosidade/escoamento) é uma grande vantagem comparado com os pigmentos orgânicos.

Entretanto, além de limitações colorísticas, apresentam também frequentemente alguns problemas, como: baixa força tintorial e restrições de cores vivas.

Pigmentos orgânicos: apresentam em sua estrutura química grupos cromóforos. Estes pertencem basicamente a dois grupos: o grupo azo e os policíclicos. A grande maioria da família do grupo azo não tem resistência ao intemperismo, e por isso são pouco utilizados. Já os policíclicos possuem resistência ao intemperismo e à luz, e por isso são mais utilizados. Como grande vantagem, é possível obter todas as nuances de cores e todos os níveis de resistência.

De acordo com Menda (2011), “de modo geral, os pigmentos inorgânicos têm maior opacidade e poder de cobertura e de tingimento. Os pigmentos orgânicos têm mais brilho e transparência. Mas o que, muitas vezes, influencia a escolha em favor dos inorgânicos é o fato de estes serem significativamente mais baratos”.

As diferenças físicas e químicas entre os pigmentos e corantes, como dito antes, faz com que os corantes sejam capazes de se dissolverem em água e penetrar o substrato na forma solúvel, enquanto os pigmentos, por serem insolúveis e difíceis de ser disperso em água sem a ajuda de agentes dispersantes, devem usar um auxiliar ligante (Wang e Yin, 2013).

Isto faz com que as arquiteturas das cabeças de impressão para tintas pigmentadas sejam distintas das que trabalham com uma solução de corante. A tabela 1 apresenta os tipos

apropriados de cabeça de impressão para tintas pigmentadas.

Tabela 1 - Relação pigmento em função do sistema da cabeça de impressão (Lopes, 2009).

TECNOLOGIA DA CABEÇA SISTEMA JATO DE TINTA	DOD PIEZOELÉTRICO BAIXA VISCOSIDADE	DOD PIEZOELÉTRICO ALTA VISCOSIDADE	DOD TÉRMICA ALTA VISCOSIDADE	JATO DE TINTA CONTÍNUO (CIJ)	
				GOTA COM PEQUENO VOLUME	GOTA COM GRANDE VOLUME
PIGMENTO SEM LIGANTE TÊXTIL	UTILIZADO	UTILIZADO	UTILIZADO	NÃO UTILIZADO	UTILIZADO
PIGMENTO COM LIGANTE TÊXTIL	NÃO UTILIZADO	UTILIZADO	NÃO UTILIZADO	NÃO UTILIZADO	UTILIZADO

2.4 Definição das tintas a serem usadas no projeto

Para este projeto usar-se-ão tintas pigmentadas, pelo tipo de equipamento utilizado e também por se poder trabalhar com tecidos de fibras mistas. As características físico-químicas, como viscosidade, tensão superficial, condutividade e pH, são extremamente importantes, e deverão ser avaliadas, pois a correta formação das gotículas à saída das cabeças de impressão, a sua correta trajetória e fixação nas fibras, são a chave para o sucesso deste trabalho.

Para as máquinas *inkjet*, as tintas são divididas de acordo com o veículo líquido, que pode ser solvente orgânico ou água. Embora exista uma grande variedade de marcas e máquinas, o predomínio centra-se em dois sistemas, nomeadamente: Piezo Elétrico e Bubble Jet.

Dembowski (pág., 230, 2003) apresenta as diferenças entre estes dois sistemas:

Sistema piezoeléctrico: neste sistema, as cabeças de impressão contêm em cada bico de injeção um pequeno cristal piezoeléctrico, semelhante aos utilizados para produzir sons de alarmes. Quando um sinal eléctrico viaja para o cristal piezo, vibra-se muito rapidamente. No curso para a frente de vibração, o cristal desprende uma gotícula minúscula de tinta. No curso para trás, cria-se sucção e retira tinta a partir do reservatório para o bocal, tornando-a pronta para imprimir a gota seguinte.

Sistema bubble jet: este sistema visualmente é muito semelhante. No entanto, no interior de cada bico há um pequeno elemento de aquecimento, em vez de um cristal piezoeléctrico. Quando um impulso eléctrico atinge esse elemento de aquecimento, vaporiza uma pequena quantidade de tinta, impele o vapor de bolhas da tinta para fora do bocal, realizando a impressão.

Para ambos sistemas, são necessárias tintas específicas, sendo que as novas tintas procuram um maior rendimento, e uma maior fluidez. Em algumas situações pretendem-se tintas universais que conciliem várias características químicas e físicas no mesmo produto.

Os fluidos de base aquosa, com baixa viscosidade, que podem ser aplicados através de cabeças de impressão a jato de tinta, substituindo as tradicionais tintas pastosas da estamperia tradicional. Isto limita estritamente a quantidade de corantes e outros aditivos, tais como os ligantes, que podem ser incorporados na tinta. Colocam-se problemas tecnológicos e científicos, quer em relação ao funcionamento da máquina, quer em relação à forma como se consegue a coloração e a ligação entre o corante e as fibras. Por isso, o pré-tratamento plasmático se mostra fundamental, bem como o controlo da condutividade da tinta, o pH, e os níveis de impurezas, que têm que se mostrar compatíveis com a cabeça de impressão.

Concluindo este capítulo, vimos que devido a grande variedade de diferentes substratos têxteis, e também das características químicas das tintas corantes disponíveis para impressão, é importante selecionar as tintas e auxiliares, bem como os processos corretamente para ser possível proceder à impressão digital em têxteis com qualidade.

2.5 Aplicação de produtos funcionais por tecnologia impressão digital

A funcionalização de um tecido normalmente é realizada em toda a peça do vestuário, no âmbito deste trabalho é obtida a possibilidade de fazer a sua aplicação numa única face do têxtil ou apenas em pontos específicos da peça, o que implica muitas vantagens. Este novo processo de aplicação de produtos funcionalizadores por tecnologia impressão digital permite poupar uma etapa nos processos de acabamento. Desta forma, é possível poupar-se na aplicação de uma menor quantidade de produtos funcionais, e de se ganhar na otimização da funcionalização pela aplicação no local da peça, onde se espera a sua atuação. A combinação da estamperia com o acabamento tem um inegável potencial e pode constituir um passo enorme na economia dos processos, na inovação competitiva, uma janela aberta à conquista de novos mercados. Com este novo processo, a aplicação de elementos funcionais em locais específicos do têxtil, possibilitarão maior potencial mercadológico para esta classe de produtos.

Adaptar a estamperia digital para aplicar produtos funcionais, necessita de uma série de etapas que devem ser cautelosamente estudadas; o estudo das tintas pigmentadas para definir suas características físicas e químicas; os elementos funcionalizadores que devem ser aplicados juntamente com as tintas; a adequação física e química destes produtos, para que não alterem as condições de impressão, como: dimensão e uniformidade das partículas que

formam os elementos funcionalizadores, solubilidade, pH, viscosidade, cargas elétricas, potencial zeta, toque, resistência, tensão superficial e afinidade com a fibra. Estes dados devem ser avaliados para que a aplicação de partículas funcionalizadoras não afetem e alterem substancialmente a solução da tinta, pois isso prejudicaria os processos de coloração, provocando defeitos como: entupimento dos jatos das cabeças de impressão, o não reconhecimento eletrônico da solução por parte da impressora, gotejamento irregular por desvio das partículas com partículas carregadas eletricamente, o gotejamento por solubilidade menor, a danificação de peças por solubilidade maior, o entupimento por aglomeração das partículas, etc. São várias as variáveis que tornam este estudo um grande desafio. Na aplicação, não poderão ser descuidados as variáveis como hidrofiliidade do material e a pilosidade do artigo. Estes são os principais quesitos que devem ser cuidadosamente investigados para a utilização otimizada desta tecnologia.

3. PLASMA E ESTAMPARIA

De acordo com Marques et al. (1999), o tratamento plasmático melhora várias características dos substratos têxteis, em especial a hidrofiliidade, permitindo que corantes e tintas pigmentadas se fixem melhor.

Quando se pretende tingir e estampar um tecido, geralmente é necessário realizar um pré-tratamento, que é feito tradicionalmente em meio aquoso com produtos ambientalmente agressivos. Assim, há a necessidade de utilizar novas técnicas ecologicamente mais favoráveis, como exemplo, uma das técnicas possíveis é o tratamento de Plasma DBD. Este método proporciona um aumento elevado da hidrofiliidade do tecido. Os efeitos que podem ocorrer dividem-se em dois tipos: efeito químico, onde dá-se a formação de grupos hidrofílicos na superfície das fibras e efeito físico, onde ocorre um aumento da rugosidade na superfície da fibra.

Isto também é evidenciado no trabalho de Carmo et al. (2013),

A descarga de plasma pode ser utilizada para alterar a superfície do têxtil de hidrofóbico para hidrofílico. Com plasma de ativação é possível melhorar consideravelmente a velocidade de absorção do têxtil... o tratamento de DBD aumenta a quantidade de oxigénio na superfície dos substratos, com a criação de grupos mais polares e melhora sua hidrofiliidade/molhabilidade...o tratamento por plasma conduziu a um aumento notável na adsorção das microcápsulas e a adesão aos materiais, durante o acabamento, quando comparadas com amostras não tratadas. A tecnologia de plasma pode ser considerada uma excelente solução para promover o desempenho funcional de vários tipos de produtos, alcançando propriedades mais duráveis e assim contribuindo para a sustentabilidade de têxteis inovadores.

A aplicação têxtil do tratamento plasmático como pré-tratamento da estamparia digital vem a ser pesquisada e apresentada em vários estudos, e atualmente existe na literatura muitas publicações sobre este assunto. Entre os anos de 2005 e 2015 foram encontrados 113 trabalhos quando se pesquisa a expressão "surface treatment for inkjet printing" no banco de dados da Biblioteca do conhecimento Online e 21 trabalhos neste mesmo período no Google Académico.

A seguir serão apresentados alguns estudos nos quais a tecnologia plasmática é utilizada em materiais têxteis para melhorar o processo de adesão e fixação dos elementos por estamparia.

Kan, Yuen e Tsoi (2011), realizaram uma experiência onde utilizaram pré-tratamento plasmático à pressão atmosférica (APP) sob tecidos de algodão, com o objetivo de melhorar a deposição da tinta de impressão por estamparia digital, e obter melhores resultados nas propriedades finais da cor. Foram preparadas três pastas de estampagem que continham polímeros naturais, (1) alginato de sódio, (2) quitosano e (3) mistura de alginato de sódio-

quitosano. Após o tratamento plasmático, as amostras de tecido foram impressas com jato de tinta digital. Os resultados experimentais mostraram que o pré-tratamento plasmático aumentou significativamente o rendimento da tinta impressa digitalmente. Obtiveram-se aumentos na qualidade da solidez da cor à fricção, à lavagem, nitidez dos contornos e propriedades antibacterianas quando comparadas com as do tecido de algodão de controle.

Yuen e Kan (2007) realizaram um estudo para verificar a eficácia do pré-tratamento com descarga plasmática de baixa temperatura na impressão digital em tecidos de algodão. Além do pré-tratamento, adicionaram ao corante alginato de sódio para melhorar a fixação do corante aplicado por estampa digital ao tecido. Os autores concluíram que o pré-tratamento plasmático melhorou os resultados da força colorística e das propriedades de solidez da cor.

Num estudo realizado por Fleischman et al. (2012), o substrato de naftalato de polietileno (PEN) foi modificado sob duas aplicações diferentes de plasma, sendo uma com hélio-oxigênio (He-O_2) e outra com vapor de água-hélio ($\text{H}_2\text{O-He}$), ambos à pressão atmosférica e temperatura ambiente, e posteriormente submetidos a impressão digital por jato de tinta de um polímero condutor (3,4-etilenodioxitiofeno) poli (estireno) (PEDOT: PSS), a fim de verificar a ocorrência de alterações em sua deposição. A impressão foi realizada no limite de 24h após o tratamento com plasma. Foi estudada a interação entre as diferentes superfícies das amostras submetidas aos tratamentos plasmáticos e as linhas impressas de polímeros condutores. Com plasma resultou em uma superfície mais hidrófila. Resultados de XPS e AFM mostraram que a superfície tratada com plasma exibiu impressões bem definidas, com linhas impressas a jatos de tinta uniformes, devido ao aumento da molhabilidade e ao aumento da energia de superfície. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura (SEM) demonstrou uma menor aglomeração dos polímeros e um depósito mais homogêneo.

Zhang e Fang (2009) aplicaram plasma de ar e 10% de argônio como pré-tratamento, em tecidos de poliéster à pressão atmosférica a fim de proporcionar uma superfície ativada para a impressão com pigmento através de jato de tinta. Os resultados mostraram que os tecidos de poliéster, após a aplicação plasmática, obtiveram os efeitos de características com elevado rendimento e uma excelente nitidez. As imagens ao SEM indicaram que o aumento da rugosidade superficial das fibras tratadas com plasma forneceu maior capacidade para absorver a tinta, pois facilitaram a penetração das partículas de pigmento no tecido. Este estudo também mostrou que a modificação química pelo plasma parece ser relativamente mais significativa para melhorar o efeito de impressão a jato de tinta, quando comparada com métodos tradicionais.

Yuen e Kan (2007), estudaram o efeito do tratamento com plasma a baixa temperatura sobre um tecido de algodão impresso por tecnologia de impressão digital, a fim de analisar a eficácia

da aplicação do plasma para melhorar o desempenho de pré-tratamento de pasta contendo alginato de sódio, de modo a melhorar as propriedades do tecido de algodão submetidos a impressão por jato de tinta. O algodão foi previamente tratado com os produtos químicos de impressão por meio de um método de revestimento. Os resultados experimentais revelaram que um pré-tratamento de plasma a baixa temperatura juntamente com a técnica de impressão de jato de tinta pode melhorar as propriedades finais impressas no tecido de algodão.

Vários outros estudos foram realizados relacionando o tratamento plasmático com a aplicação de impressão digital sobre têxteis. Listamos a seguir alguns autores:

Chvalinová e Wiener (2008) estudaram o efeito de um tratamento plasmático no processo de estampar um tecido de lã.

Zhang e Fang (2011), estudaram a influência da dosagem de aplicação plasmática a pressão atmosférica em várias camadas de tecidos de poliéster para impressão a jato de tinta.

Wang e Wang (2010) estudaram o efeito da aplicação plasmática de rádio frequência com O₂ a fim de ser estampado com pigmento num tecido de poliéster.

Di Risio e Yan (2010) realizaram uma revisão da literatura sobre a impressão a jato de tinta de biomoléculas para aplicações de papel bioativos, e relatam os progressos recentes em fatores que afetam a atividade de enzimas imobilizadas fisicamente em suportes celulósicos.

Kiatkamjornwong, Leelajariyakul e Noguchi (2004), estudaram a impressão em tecidos de seda com pigmentos modificados por processo de encapsulação. Os testes apresentaram que os pigmentos encapsulados apresentaram maior solidez comparados aos pigmentos não encapsulados.

Fang et al (2008), estudaram os efeitos de tintas pigmentadas sobre os tecidos de seda com superfície modificada por plasma O₂.

Além desses, outros trabalhos relataram o uso do plasma para melhorar a eficiência da aplicação de pigmentos e corantes por processo de impressão. Os resultados nestes trabalhos apontaram que o tratamento plasmático beneficia a adesão e a solidez dos pigmentos e corantes em substratos têxteis pré-tratados por plasma.

3.1 Plasma e acabamentos com tecnologias micro e nano

Alguns trabalhos apresentam o estudo da relação entre o tratamento plasmático e a adesão fibra-pigmento-nanopartículas. A maioria relata aumento da adesão pela introdução de grupos polares, pela alteração da rugosidade da superfície do substrato e pela maior

hidrofilidade do substrato têxtil. Estas características podem propiciar a formação de ligações fortes entre a fibra e a solução tinta-NPs. A seguir, apresentamos alguns destes trabalhos que comprovam esse incremento.

Parvinzadeha e Ebrahimib (2011), estudaram a influência do tratamento com plasma de ar atmosférico no desempenho da nano emulsão de silicone amaciadora sob tecidos de poliéster. Após o tratamento, foram realizados testes de espectroscopia por infravermelho transformada de Fourier (FTIR), comprimentos de dobragem (BL), ângulos de recuperação de rugas (WRA), análise de coeficiente de atrito de fibra (FFCA), capacidade de absorção de humidade (MA), microscopia de escaneamento eletrônico (SEM) e espectroscopia de refletância (RS). Os resultados indicaram que o pré-tratamento de plasma modifica a superfície das fibras e aumenta a reatividade do substrato para a nano emulsão de silicone, melhorando assim sua adesão.

Mihailovic´ et al. (2011), conduziram um estudo de aplicação de pré-tratamento utilizando uma descarga plasmática Corona à pressão atmosférica e de plasma de RF de ar a baixa pressão para a ativação de fibra de algodão antes da deposição de nanopartículas de TiO_2 coloidais, a fim de aumentar a ação antibacteriana, as propriedades protetoras UV e de autolimpeza. Análises foram feitas usando a espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS), que revelou que o teor total equivalente de TiO_2 nos tecidos de algodão pré-tratados por Corona e plasma RF foi 31% maior do que no tecido que não foi submetido a qualquer tratamento. A deposição de nanopartículas de TiO_2 em tecidos de algodão forneceu a classificação máxima de proteção UV (50+), e também se provou a atividade autolimpante por testes com manchas de suco de mirtilo e fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa sob iluminação UV.

Montarsolo et al. (2013), realizaram um estudo em que a superfície de tecidos de algodão e poliéster foi modificada para criar um acabamento repelente de água através do depósito de uma camada à base de sílica modificada utilizando a técnica sol-gel. Um pré-tratamento com plasma a baixa temperatura foi usado para ativar a superfície do poliéster para melhorar a aderência do revestimento de sol-gel, resistência à abrasão e a lavagens. Os resultados indicaram que a aderência do revestimento foi aumentada devido à ativação de plasma na superfície, confirmado por testes de abrasão e de lavagem.

Gorjanc et al. (2014), fizeram uma aplicação de plasma de oxigênio de baixa pressão por radiofrequência (RF) para modificar as propriedades do algodão, a fim de melhorar as propriedades de adsorção de nanopartículas com o óxido de zinco (ZnO) para obter propriedades anti-UV. As modificações do tecido tratado com plasma de superfície de algodão químicas e físicas foram examinadas por espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X

(XPS) e microscopia de varredura eletrônica (SEM). As propriedades mecânicas das amostras tratadas com plasma foram avaliadas pela medição da resistência à tração e alongamento dos tecidos. A quantidade de zinco nas amostras de algodão funcionalizado foi determinada utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a eficácia do tratamento das propriedades protetoras de tecidos de algodão foi avaliada usando espectrometria UV-VIS, medindo o fator de proteção UV (UPF). Os resultados indicaram que tempos maiores de pré-tratamento de plasma provocaram maior concentração de grupos funcionais de oxigênio e maior rugosidade da superfície das fibras. Estas duas condições foram cruciais para o aumento do teor de nanopartículas de ZnO nas fibras, proporcionando excelentes propriedades protetoras de UV no algodão tratado, com fator UPF até 65,93.

Radetic et al. (2008), estudaram a aplicação de tratamento plasmático à pressão atmosférica para a ativação da superfície de fibras em poliéster e poliamida, para facilitar a adesão de nanopartículas de prata (NPs Ag), e melhorar as suas propriedades antibacterianas. A eficiência bactericida ao *Staphylococcus Aureus* e a *Escherichia Coli* foi avaliada, bem como a solidez à lavagem nos tecidos carregados com NPs Ag. A morfologia da fibra após tratamento plasmático e posterior aplicação de NPs de Ag foi feita pelo SEM. Os resultados apresentaram que os tecidos tratados com plasma com NPs de prata apresentaram melhores propriedades antibacterianas em comparação com tecidos não tratados.

Gorenšek et al. (2010), aplicaram plasma Ar/N₂ (50%:50%) para aumentar a adesão de nanopartículas de prata sobre tecido de poliéster cru. A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X revelou diferenças nas superfícies entre tecidos crus tratados com plasma e não tratados. O tratamento com plasma foi aplicado para aumentar a concentração de carbono na superfície do tecido e reduzir a concentração de grupos C-O e O-C=O. Foram detectadas alterações, confirmadas pela diminuição no índice de brancura e aumento na capacidade de coloração do tecido de poliéster com corantes dispersos. A alteração morfológica na superfície do tecido tratado com plasma permitiu uma maior aderência das nanopartículas de prata e aumentou o efeito antimicrobiano em relação à *Pseudomonas Aeruginosa*, *Escherichia Coli* e *Streptococcus Faecalis*.

Gulrajani e Gupta (2011) discutem em seu trabalho várias técnicas que podem oferecer funcionalidades no processamento têxtil. Estas incluem a imobilização de enzimas sobre suportes têxteis, o desenvolvimento de nano revestimento e uso de plasma para aplicação de acabamento a nível nano. Indicam que os avanços tecnológicos no desenvolvimento de novos acabamentos têxteis serão cada vez mais utilizados para produzir têxteis inteligentes.

Estes estudos, entre tantos outros, atestam que a aplicação de pré-tratamento plasmáticos melhora as características na superfície dos têxteis, fazendo com que haja melhor adesão e solidez dos acabamentos.

Além destes benefícios evidenciados pelos trabalhos apontados, outras vantagens são determinantes para o uso do plasma como pré-tratamento para acabamentos têxteis. Entre estes, denotam-se os apontados por Oliveira (2013):

- A descarga plasmática altera a superfície da fibra, mas não as suas propriedades intrínsecas.
- Este processo pode ser aplicado nos mais diversos tipos de fibras.
- Praticamente não há produção de resíduos, pois por ser um processo a seco não necessita de produtos químicos como na maioria dos processos convencionais. Também os resíduos de ozono podem ser reaproveitados, como exemplo, no tratamento de efluentes.
- Não necessita de uma grande área para implementação, nem de instalações complexas.
- Produz melhorias significativas nos processos de produção, através da otimização do tempo e nos resultados obtidos, através de melhoras de qualidade nos produtos difíceis de conseguir pelos processos convencionais. Isto faz com que o processo se torne mais eficiente, reduzindo os custos de produção.
- Portanto, a implementação de um equipamento de plasma se justifica, pois, apesar do custo inicial, os resultados e melhorias são significativas.

4. ACABAMENTOS FUNCIONAIS

Funcionalização de têxteis é o nome dado às funções específicas dos mesmos, o que também pode ser chamado de “propriedades inteligentes”, de acordo com Almeida (2006). Estas propriedades são obtidas com tratamentos especiais, que podem ser aplicados nas diversas fases dos processos têxteis, desde a produção da fibra (no caso de fibras sintéticas ou artificiais), na produção dos fios e têxteis até o acabamento final.

As propriedades inteligentes estão relacionadas com as capacidades dos têxteis de interagir e reagir aos estímulos externos do usuário e do meio-ambiente, de acordo com Fabien (2011). Estes materiais têxteis são capazes de responder aos estímulos elétricos, químicos e magnéticos, e esta resposta será dada pela funcionalidade integrada a sua estrutura. Estas características vêm de encontro as necessidades do mercado, e agregá-las aos produtos têxteis é um fator de diferenciação.

Vários trabalhos nesta área já foram feitos, e atualmente as pesquisas continuam e sua tendência será de aumento. Isto ocorre devido ao potencial de inovação e do imenso mercado consumidor.

Apresento a seguir algumas tabelas com informações deste mercado. Nestas, há vários exemplos de pesquisas e desenvolvimentos na área de acabamentos funcionais, o que demonstra o grande interesse neste tema.

Na tabela 2, há o resumo das informações sobre pesquisas desenvolvidas recentemente nesta área. A tabela 3 apresenta algumas empresas, seus produtos e aplicações. As tabelas 4, 5 e 6, demonstram a relação de empresas de acabamentos antimicrobianos funcionais e suas variações. Na Tabela 7, há uma lista de empresas que aplicam a nanotecnologia em seus acabamentos.

4.1 Pesquisas sobre acabamentos funcionais

Tabela 2 - Publicações sobre acabamentos funcionais têxteis.

Autoria	Publicação	Resumo	Métodos / Resultados
Souza et al. (2014)	Propriedades de liberação controlada de quitosano microencapsulando o óleo limoneno.	Microcápsulas de quitosano contendo óleo essencial limoneno como ingrediente ativo foram preparadas por meio de coacervação em três diferentes concentrações de NaOH (0,50, 1,00, 1,45%) e concentrações de quitosano e de surfactante de 0,50%. As microcápsulas produzidas foram totalmente caracterizados na sua composição química e morfologia, e a análise cinética de liberação do ingrediente ativo foi avaliada após a deposição de um tecido não-tecido de celulose. A concentração de 1,00 e 1,45% em peso mostraram os melhores resultados em termos de dimensão e forma das microcápsulas, bem como nos resultados de volatilidade. Microcápsulas livres apresentaram-se esféricas com diâmetros dispersos entre 2 e 12 µm. Microcápsulas imobilizadas mostraram tamanhos de 4 a 7 µm, uma superfície rugosa e perda de forma esférica, com a formação de poros nas paredes do quitosano.	A concentração de 1% em peso produziu um maior número de microcápsulas, confirmado por FTIR e análise EDS. A análise em SEM confirma que a concentrações mais elevadas de NaOH, quanto maior for o tamanho das microcápsulas. Esta técnica mostra que por meio do ajuste da concentração de NaOH é possível controlar de forma eficiente a velocidade de liberação de agentes ativos encapsulados que demonstram um grande potencial como repelente de insetos para os têxteis.
Li, L. et al. (2013)	Melhoria na atividade antibacteriana do óleo de moxa, contido em microcápsulas de goma de gelatina-árabe.	Este estudo demonstra o perfil de liberação controlada e a atividade anti-staphylococcus aureus do óleo moxa, contido em goma-arábica, sobre têxteis de algodão tratados com microcápsula. O óleo de moxa (<i>Artemisia argyi</i>) é uma das ervas mais usadas na medicina tradicional chinesa, recomendado para ajudar a melhorar a circulação sanguínea, o desconforto durante o fluxo menstrual e coceira. O novo desta pesquisa é a encapsulação do óleo moxa, para melhorar a sua propriedade antibacteriana.	Têxteis de algodão são imersos na solução de acabamento (composto por 200 g/L de óleo de moxa em microcápsula de emulsão, com 100 g/L de resina, 2 g/L de catalisador $MgCl_2$). Depois o tecido de algodão é passado numa pequeno foulard. De seguida, as amostras são lavadas e secadas.
Gao et al. (2013)	Preparação, caracterização e aplicação de solução de ZnO contendo sais de amónio quaternário.	A solução de óxido de zinco, contendo sais de amónio quaternário (DMDAAC-ZnO), foi sintetizada por acetato de zinco e cloreto de dimetil-amónio através do processo sol-gel. Efeitos da solução foram investigados. DMDAAC-ZnO foi aplicada a amostras de algodão e amostras de algodão tratadas. De seguida, foram testadas pela atividade antibacteriana, a resistência aos raios UV e resistência à rutura.	A atividade antibacteriana e resistência UV das amostras tratadas por óxido de zinco contendo sal de amónio quaternário apresentaram melhor resultado do que a amostra tratada com solução de óxido de zinco.

Stawsk et al. (2013)	Propriedades antibacterianas em têxteis de polipropileno modificado por poli (2 - (N, N-etil-amino dimetil) metacrilato).	Amostras de têxteis não urdidos de polipropileno foram modificadas utilizando poli (2 - (N, N-etil-amino dimetil) metacrilato) (PDAMA) e camadas contêm prata. Verificou-se que as amostras com camadas PDAMA externas têm excelente atividade contra <i>Staphylococcus aureus</i> Sunder. Testes antibacterianos conduzidos sob condições estáticas não revelaram nenhuma atividade antibacteriana, independentemente das camadas depositadas.	PDAMA é um polímero adesivo muco, que pode ser catiónico em meios acidificados ou quaternizado usando um agente de alquilação. Os nanocompósitos entre poli (ácido acrílico) (PAA) e prata têm atraído muito interesse nos últimos anos, devido à ampla gama de suas aplicações. (Ayres, Boyes, & Brittain, 2007)
Doakhan, S. et al. (2013)	Influência do nano compósito de sericina/TiO ₂ em tecido de algodão.	Sericina como um material biológico foi extraído a partir de seda em bruto por ebulição em água quente e nano-TiO ₂ foi disperso na sua solução. Os agentes de acabamento preparados com e sem agentes ácidos carboxílicos de reticulação foram tratados em tecido de algodão usando o processo pad-dry-cure.	A atividade antibacteriana dos têxteis tratados com os agentes de reticulação não tem sido consideravelmente alterada depois de 20 e 40 lavagens. Os têxteis tratados com nanocompósitos não afetaram drasticamente a força de rutura.
Ibrahim, N. et al. (2013)	Uma abordagem inteligente para adicionar funcionalidade antibacteriana para impressões de pigmentos celulósicos.	Este estudo foi dedicado a melhorar a funcionalidade antibacteriana de pigmento impresso algodão, linho e têxteis de viscose. Ag-NP, derivados de triclosan, quitosano ou cloreto de colina foram incorporados à pasta de pigmento seguido de impressão e a cura, para transmitir atividade antibacteriana para os estampados de celulose.	Os resultados obtidos demonstram que as impressões de tintas pigmentadas modificadas exibem uma notável atividade antibacteriana contra <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Escherichia coli</i> , mantendo os seus efeitos após 20 ciclos de lavagem, sem afetar adversamente a impressão e propriedades de maciez.
Xin, J. H, LI, P. and Ye, W. (2013)	Têxteis com micropartículas de quitosano.	Tratamento antibacteriano em matérias têxteis contendo partículas revestidas de quitosano. A atividade antibacteriana no algodão foi mantida após 50 lavagens domésticas.	Este processo foi patenteado, n ° 8349343 B2.
Locklin, J. J. (2013)	Síntese e aplicação de copolímeros antimicrobianos reativos para fibras têxteis.	Tratamento antimicrobiano, contendo sulfato quaternário de Polietilenimina (PEI).	Esta aplicação reivindica a prioridade para os EUA, com n °. 61/327, 774.

Subash, A. Asokan et al. (2012)	Preparação, caracterização e análise funcional do óxido de zinco em nanopartículas com eficácia antibacteriana sobre tecido de algodão.	Os estudos foram realizados a fim de afinar a preparação de nanopartículas de óxido de zinco (NPs) para aplicações especiais. Amido solúvel (agente estabilizador), nitrato de zinco e hidróxido de sódio (precursores) foram usados para a preparação da solução contendo nanopartículas de óxido de zinco. As NPs sintetizadas foram aplicadas sobre um tecido de algodão (tecedura simples), e a propriedade antibacteriana do tecido tratado foi analisado.	Os resultados indicaram que 2% de nanopartículas de óxido de zinco (200nm) revestidas no tecido têm alta eficiência antibacteriana (99,9% contra o <i>Staphylococcus aureus</i> e 80% em <i>Escherichia coli</i>), e mediante a lavagem do tecido revestido (cinco lavagens de mão), a atividade antibacteriana foi encontrada igual a 98% contra o <i>S. aureus</i> e 75% em <i>Escherichia coli</i> .
Prysiashnyi, V. et al. (2013)	Incorporação de prata em fibras de viscose e algodão, pré-tratadas com plasma DBD.	Têxteis pré-tratados com plasma (DBD) atmosférico, sobre fibras de viscose e algodão, com posterior imobilização de prata foram estudados. A ativação da superfície das fibras tratadas foi avaliada através de subsequente absorção de prata a partir da solução aquosa de AgNO_3 ; alterações na morfologia da superfície foram monitorizadas e a quantidade de deposição de prata sobre tecido foi medida.	Os resultados comprovaram uma nova maneira de imobilizar nanopartículas de prata para fibras têxteis, utilizando pré-tratamento de plasma com subsequente absorção de prata por solução aquosa.
Ferrero, M. Periolatto. (2013)	Aplicação de compostos fluorados em têxteis de algodão por meio de sol-gel.	O objetivo deste trabalho foi o estudo da modificação da superfície das fibras de algodão para conferir repelência ao óleo e água. Foi aplicada uma película de base de sílica modificada na superfície das fibras pelo processo sol-gel.	O resultado sol-gel pode ser indicado como um processo promissor para conferir um acabamento eficaz e durável para as fibras de algodão com baixa aderência.
Sowade, Enrico et al. (2012)	In-Flight Inkjet - automontagem de agregados de nanopartículas esféricas.	Inkjetprinting - automontagem como um método de fabrico de agregados esféricos. Os agregados consistem num elevado número de nano esferas coloidais. O método permite a deposição padronizada de agregados esféricos em qualquer superfície.	Este método permite maior controle sobre a aplicação das quantidades das nanopartículas.
Shateri-Khalilabad and Yazdanshen (2013)	Fabricação de tecido de algodão com características hidrofóbicas, antibacterianas e bloqueio UV.	Nanopartículas de prata (Ag) com uma elevada densidade de deposição foram formadas sobre a superfície do tecido de algodão por meio de pré-ativação alcalina, seguido pela redução do nitrato de prata.	O tecido mostrou excelente anti-UV, com o fator de proteção ultravioleta 266,01.

Tabela 3 - Empresas/fornecedores de acabamentos funcionais têxteis.

Empresa	Produto	Função / Atuação	Aplicações	País	Referências
PURTEX	Purtex WR (efeito hidrofóbico)	Aplicação de acabamento têxtil com poliuretano reativo provoca aumento de hidrofobia, mas mantém a respirabilidade, suavidade e maciez do tecido. Tem uma elevada resistência à lavagem (20 lavagens) e à abrasão. Produto livre de fluorcarboneto, APEO e solventes.	Roupa ao ar livre e sportswear Vestuário profissional de proteção Assistência médica Têxteis para casas e veículos.	Alemanha	purtex.net
	Purtex WA (anti-estático)	Têxtil de acabamento hidrófilo com poliuretano, utilizado para melhorar as características anti estáticas em têxteis sintéticos. Melhora a absorção de humidade e de transferência, mantém respirabilidade, tem uma alta resistência à lavagem e resistência à abrasão. Livre de solventes.	Roupa ao ar livre e sportswear Profissionais e vestuário de proteção Assistência médica		
LIFE	Life (Proteção antimicrobiana)	Proteção antimicrobiana, antifúngica e antialgae. Ingrediente orgânico incorporado no fabrico de têxteis ataca a membrana da célula de micróbios, impedindo a divisão celular.	Roupa ao ar livre e sportswear Profissionais e vestuário de proteção Assistência médica Têxteis casas e veículos.	França Itália	lifetechnologies.com/global
	Life (Absorção de odores)	A tecnologia de absorver fisicamente moléculas com origem no odor, e a sua incorporação em estruturas de polímeros pode resultar em aprisionamento e tornar inofensivo o odor, isto é feito através da oxidação de polímeros e da migração de contaminantes externos.	Roupa ao ar livre e sportswear Profissionais e vestuário de proteção Assistência médica Têxtil para casas e veículos.		
HEIQ	HeiQ AGS-20 (Antimicrobiano)	HeiQ AGS-20 é um nano compósito antimicrobiano de prata integrado em dispositivos médicos (curativos, implantes).	Têxteis de cuidados de saúde (Hospital)	Suíça	Heiq.com

Tabela 4 - Marcas de produtos com acabamento antimicrobiano no interior de fibras - New Multifunctional Textiles: Antimicrobial Treatments (2005).

Marca	Propriedades	Produtor	Natureza do Polímero	Natureza do Aditivo	Métodos
RHOVILAS	Anti bacteriostática	RHOVYL	Cloreto de polivinila	Derivado orgânico	Agente bacteriostático integrado ao centro da fibra que impede o desenvolvimento de bactérias que se formam durante qualquer atividade física. O agente bacteriostático é adicionado enquanto a fibra é produzida antes da sua extrusão.
RHOVILAS+	Anti acaricida	RHOVYL	Cloreto de polivinila	Derivado Orgânico	Agente acaricida, bem conhecido por especialistas da alergia, é adicionado enquanto a fibra é produzido antes da sua extrusão.
AMICOR	Anti bactericida e antifúngico	COURTAULDS	Acrílico	Triclosan	O aditivo é adicionado ao polímero antes de a fibra ser fiada. Significativamente, esta abordagem assegura que os aditivos estão contidos dentro da estrutura de fibra, ao invés de simplesmente atuar como um revestimento de superfície que dá a vantagem de durabilidade em uso. Dura mais de 200 lavagens.
AMICOR PURE	Anti ácaro	COURTAULDS	Acrílico	Triclosan	O agente é adicionado enquanto a fibra é produzida antes da sua extrusão.
SILFRESH	Anti bacteriostático Antifúngico	NOVACETA	Acetato	Triclosan	Igual ao anterior (acrescentado dentro da fibra durante a extrusão)
MICROSAFE AM	Antibacteriano	HOECHST-CELANESE	Acetato	Microban B	Igual ao anterior (acrescentado dentro da fibra durante a extrusão)
BACTEKILLER	Antibacteriano Antifúngico	KANEBO	Poliéster	Zeolite + Íons Metálicos (Ag, Cu, Zn)	Igual ao anterior (acrescentado dentro da fibra durante a extrusão)
LIVERFRESH N	Antibacteriano	KANEBO	Poliamida		
LIVERFRESH A	Antibacteriano	KANEBO	Acrílico		
LUFNEN VA	Antibacteriano	KANEBO	Modacrílico		
SA 30	Antibacteriano	KURARAY	Poliéster	Cerâmica + Íons Metálicos	Sem informação do processo de manufatura.
BOLFUR	Antibacteriano	UNITIKA	Poliéster	Base Sulfúrica	Sem informação do processo de manufatura.
FV 4503	Antibacteriano	AZOTA-LENZING	Polipropileno	Aditivo Sanitizado	Sem informação do processo de manufatura.

CHITOPOLY	Antibacteriano	FUJY-SPINNING	Polinósica	Chitosan	Sem informação do processo de manufatura.
THUNDERON	Antibacteriano Antiestático	NHO SANMO DYEING	Acrílico, Poliamida	Base Sulfúrica	A fibra é revestida com base de enxofre.
Cupron	Antimicrobiano	CUPRON	Poliéster, Polipropileno , Poliolefina, Polietileno e Poliamida.	Óxido Cuproso	Igual ao anterior (acrescentado dentro da fibra durante a extrusão).

Nestes revestimentos têxteis, os produtos são funcionalizados dentro das fibras sintéticas. Estes são liberados por efeito do atrito. Como eles estão no interior das fibras, quem os produzem informam que duram centenas de lavagens. Só pode ser aplicada a fibras artificiais e sintéticas.

Tabela 5 - Acabamentos antimicrobianos para os têxteis - (empresas / fornecedores) - Innovative Textile Finish (2013).

Marca	Produtor	Natureza do Aditivo
VANTOCIL IB	ZENECA	Polybiguanidine
ACTICIDE	THOR	Isofiazolinone
KATHON	ROHM & HAAS	Isofiazolinone
PREVENTOL	BAYER	Derivado Orgânico
BIO-PRUF	MORTON	Amônio Quaternário
SANIGARD	CLARIANT-SANITIZED	Derivado Orgânico / Amônio Quaternário

Pode ser aplicado a todas as fibras têxteis. Porém apresentam resistência reduzida, especialmente de solidez a lavagens.

Tabela 6 - Acabamentos antimicrobianos para Fibras - (companhias / fornecedores) - Innovative Textile Finish (2013).

Marca	Produtor	Natureza da Fibra	Natureza do Aditivo
EOSY	UNITIKA	Algodão	Chitosan
BIOSIL B 89	TOYOBO	Poliéster	Dow Corning Dc 5700
BIOCHITON	ASAHI CHEM. IND.	Poliuretano-Poliamida	Chitin
BIO-PRUF	MORTON	Multi Fibras	Amônio Quaternário

Pode ser aplicado a todas as fibras têxteis. Apresenta reduzida resistência à lavagem.

Tabela 7 - Nanotecnologia - (empresas / fornecedores) - Innovative Textile Finish (2013).

Companhia	Propriedades	Tecnologia	País/Contato
SCHOELLER	Têxtil de autolimpeza (Efeito Lotus)	NP de Fluorcarbono	Suíça info(at)schoeller-textiles.com
BASF	Têxtil de autolimpeza (Efeito Lotus)	Spray Aerosol de NP com polímero de Polipropileno	Alemanha Info.textile-químicos @ basf.com
ELMARCO	Antibacteriana, absorção de som, regeneração da pele	Nanofibra by Electrospinning	Czech Republic info@elmarco.com
DONALDSON	Nanofibra para filtragem industrial	Nanofibra de Carbono	USA http://www2.donaldson.com/tetratex/en-us/pages/contact-us.aspx
NANOHORIZONS	Têxtil Anti odor e antimicrobiano	NPs de Ag	USA info@nanohorizons.com
SMARTSILVER	Têxtil Anti odor e antimicrobiano	NPs de Ag	USA info@nanohorizons.com

A aplicação de acabamentos funcionais em têxteis não é algo novo, mas a forma de aplicá-lo através da estamperia apresenta vários aspetos inovadores, como o de proporcionar um produto diferenciado, que procurará adicionar um ou mais acabamentos funcionais no substrato têxtil aquando do próprio processo de estampagem digital. A aplicação em conjunto da tinta de estampar com produtos funcionais, significa adicionar um grande valor a este produto têxtil.

Wang et al. (2010) aplicaram solução gel-sol de SiO_2 em amostras de malha de algodão por impregnação, para introduzir efeito antibacteriano e avaliar também se estes sóis melhoram as características das impressões por jato de tinta sob as amostras. Estes sóis foram sintetizados por tetraetoxissilano (TEOS), ltrimethoxysilane Y-glycidoxypopy (GPTMS) e brometo de cetiltrimetil amónio (CTAB) através de processo sol-gel. Análise granulométrica, espectroscopia por infravermelho transformada de Fourier (FTIR) e de espectrofotometria de raios-X (XPS) foram utilizados para caracterizar os sóis. Foram analisadas a nitidez do esboço e a profundidade da cor de amostras impressas com jato de tinta tratados por sóis. A nitidez dos contornos e profundidade de cor das amostras tratadas melhoraram consideravelmente mais do que os das amostras não tratadas.

Neste âmbito, ir-se-á proceder à otimização da aplicação dos produtos de acabamento funcional às tintas sem que se verifique uma diminuição no rendimento colorístico. Este aperfeiçoamento permitirá, numa única operação, conferir o acabamento ao mesmo tempo em que se processa a aplicação do estampado digital.

O acabamento funcional é um tratamento que tem como objetivo a indução de propriedades aos têxteis, de forma a proporcionar-lhes uma valorização estética, de conforto e de proteção, assim como facilitar a sua limpeza e conservação.

A funcionalização dos materiais têxteis pretende melhorar as propriedades existentes e criar novas potencialidades para novos campos de aplicação dos produtos. Uma nova classe de acabamentos funcionais duráveis pode ser obtida tendo como base a aplicação por estamperia digital. Podem obter-se e maximizarem-se funcionalidades como fácil limpeza, proteção UV, antibacteriana, resistência à chama, condução elétrica, etc.

4.2 Cosmetotêxteis

Entre as necessidades que mais chamam a atenção atualmente, se destacam os tratamentos e cuidados da saúde, o que se convencionou chamar da indústria do “bem-estar”. Este bem-estar relaciona-se com o sentir-se bem e saudável, física, mental e espiritualmente.

A indústria farmacêutica há tempos percebeu a necessidade dos consumidores, que a cada dia se preocupam mais com sua saúde e aparência, e por isso desenvolve produtos que visam, entre tantas funções, tratar a pele, através da hidratação e amaciamento, eliminar gorduras localizadas, eliminar celulite, proteger contra radiação solar, etc. Outras funções, como relaxamento, antioxidante, anti envelhecimento, também procuram ser atendidas.

Agora, este mercado também começa a ser percebido pela indústria têxtil, que busca alternativas aos tratamentos convencionais, com o desenvolvimento dos cosmetotêxteis, considerações estas confirmadas por Almeida (2006) e Singh et al. (2011). Almeida comenta sobre funções nos têxteis de energização, emagrecimento, refrescância, revitalização, anti envelhecimento; já Singh et al informam que o bem-estar se tornou uma determinação social, um desejo pela eterna juventude.

Uma relevante questão que François (2006) nos traz em sua apresentação na Southern Textile Research Conference:

Por que usar têxteis com efeitos de cosméticos?

Em sua resposta, aponta as seguintes hipóteses: o cuidado deve ser para todo o corpo, e não somente para o rosto e as mãos; o artigo têxtil cobre a maior parte do corpo durante praticamente todo o tempo; a liberação gradual dos ingredientes sobre a pele faz com que o “tratamento” seja constante e em pequenas doses, um problema das aplicações usuais - grandes doses e pouco efeito; os consumidores estão muito interessados em novos produtos que os atendam, de forma cômoda e eficiente, pois a simples ação do atrito do tecido com a pele, faz com que os ingredientes ativos sejam liberados progressivamente para a pele, sem impedimentos ou esforços.

4.2.1 Definição

O termo cosmetotêxtil foi oficialmente descrito em 2006 pela Standardisation of Textile and Clothing Industries (BNITH). Encontramos nos trabalhos de Mathis e Mehling (2011), François (2006) e Bojana (2009), esta mesma definição.

A BNITH define o cosmetotêxtil como:

Um artigo têxtil que contém uma substância ou uma preparação que é libertada ao longo do tempo em diferentes partes superficiais do corpo humano, em especial sobre a pele, e reivindicando propriedades especiais, tais como a limpeza, perfumes, mudando proteção, aparência, mantendo-se em bom estado ou correção de odores corporais. - Ver artigo 1 ° da Diretiva Cosméticos UE.

Entretanto, Mathis e Mehling (2011) nos alertam que um cosmetotêxtil, apesar de dar a entender que atuam somente com funções cosméticas, também atua em outras frentes, como repelentes de mosquitos, redutores de odor e agentes de proteção.

4.2.2 Microencapsulação

Fabien (2011) afirma em seu artigo que a técnica de encapsulação teve início por volta dos anos 50, quando Green e Schleider desenvolveram microcápsulas para papel autocopador. Rossi (2012) comenta que desde então, o processo de microencapsulação tem evoluído, com modificações, adaptações e melhoras significativas para uma grande variedade de propósitos e usos. Durante as últimas décadas, o uso de microcápsulas vem sendo explorada por várias indústrias: agrícola, alimentar, cosmética, têxtil, farmacêutica, química, e impressão industrial. Neste período, no início dos anos 90, as técnicas de microencapsulação começaram a ser utilizadas para têxteis.

A microencapsulação é uma técnica que, como o próprio nome diz, tem o objetivo principal de encapsular/englobar num invólucro pequenas partículas de um produto sólido, líquido ou gasoso, para efeitos de proteção e liberação controlada, e preservar suas potencialidades (Bojana, 2009, Peña et. al. 2012 e Deasy, 1984, Ghosh, 2006 e Madene et. al., 2006).

As microcápsulas devem ser produzidas de forma a melhor atender as necessidades finais, e se adaptar aos processos de fabricação nos quesitos tamanho, forma, materiais das “paredes” (ureia-formaldeído, melamina-aldeído ou resinas, derivados de celulose), modo de aplicação (colagem, revestimento covalente) e mecanismo de liberação de substâncias ativas.

Neste processo são obtidas microcápsulas, que segundo Ghosh, 2006, são cápsulas com dimensões entre 1 μ m e 1000 μ m.

Rossi (2012) informa em seu trabalho que partículas menores que 1 μ m são chamadas nanopartículas, e maiores que 1000 μ m são chamadas de microgrânulos ou macrocápsulas.

Mas somente nos anos 90 as técnicas de microencapsulação começaram a ser utilizadas para têxteis. Apesar de haver centenas de técnicas, elas apresentam três etapas básicas:

1. Envolver o produto a ser encapsulado
2. Formar micropartículas e,
3. Enrijecê-las para formar a “capa” protetora.

Estes métodos podem ser realizados por processos mecânicos, químicos e físico-químicos. A escolha de um ou outro método depende do custo de processamento, utilização de solventes orgânicos, questões de saúde e ambientais.



Figura 30 - Microencapsulação (Cosmetotextile Curative – Une Technologie Au Service de Votre Silhouette).

As microcápsulas apresentam duas partes bem definidas, a parte interna, que contém o elemento ativo e a parte externa, que é o invólucro, cuja função é proteger o núcleo permanente ou temporariamente da atmosfera externa (Ghosh, 2006; Madene et. al, 2006 e Dubey, Shami e Rao, 2009).

A necessidade desta “capa protetora” deve-se aos ingredientes utilizados nos cosmetotêxteis. Muitos destes são sensíveis ao calor, a oxidação, a polimerização, a evaporação e devem ser protegidos para aumentar sua vida útil e sejam liberados gradativamente (Peña et. al, 2012). Além do mais, as microcápsulas favorecem a ligação com as fibras têxteis, pois os ingredientes sozinhos teriam baixa força de ligamento. Mathis e Mehling (2011), Singh et al. (2011) e François (2006), confirmam estas questões e a importância da microencapsulação para os cosmetotêxteis.

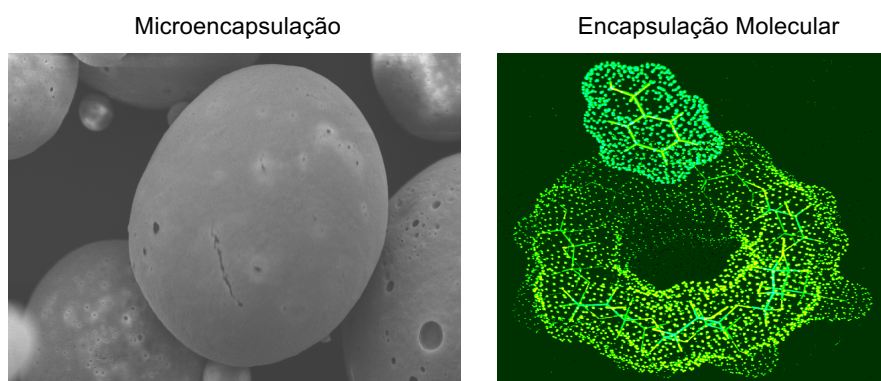


Figura 31 - (a) Encapsulação micro e (b) molecular, (Bojana, 2013).

Autores como Dubey, Shami e Rao (2009), Peña et al., (2012) e Rossi (2012), listam os vários benefícios que o processo de encapsulamento proporciona:

- Proteção à instabilidade;
- Melhor capacidade de processamento (melhorar a solubilidade, dispersibilidade, fluidez);
- Melhoria de vida útil, evitando reações de degradação (desidratação, oxidação);
- Controle do tempo de liberação da substância;
- Manipulação segura e conveniente de materiais tóxicos;
- Mascaram odores e gostos;
- Imobilização de enzimas e microrganismos;
- Controlar a liberação de drogas e manipulação de líquidos como sólidos;
- Separação de componentes incompatíveis;
- Liberação direcionada de materiais encapsulados;
- Conforto térmico;
- Percepção.

Estes benefícios justificam a aplicação de acabamentos em forma de microcápsulas e nanopartículas.

Neves (2007) comenta que as possibilidades de liberação do conteúdo das microcápsulas podem ser muitos, entre eles os principais são: ruptura mecânica ou fricção, ação da temperatura, ação do pH, solubilidade no meio, biodegradação e difusão. Estes dependem de uma série de fatores, como a estrutura da parede, seus compostos formadores (polimérico, cerâmico ou de gelatina), sua espessura, se contém ou não porosidade, os tamanhos das microcápsulas, os ligantes, entre outros fatores, determinam a liberação dos elementos ativos encapsulados. (Salaün; Vroman; Elmajid, 2012), comentam que pode-se concentrar nos itens mais importantes que são: o material pelo qual é constituída a casca, que determina as propriedades mecânicas, físico-químicas e possibilidades de aplicação e da espessura do material da parede (Mollet; Grubenmann, 2001).

A eficiência dos cosmetotêxteis está associada a uma grande quantidade de fatores. Do ponto de vista das características das microcápsulas, estes autores informam que para serem adequadas aos cosmetotêxteis devem ter diâmetros que variam entre 0,2-10µm. Estas também podem ser personalizadas em sua forma, tamanho, robustez mecânica e permeabilidade, de forma que o perfil de liberação do seu conteúdo seja adequado para a sua funcionalidade pretendida.

Como diferenciação, uma nanopartícula é uma partícula em que pelo menos uma dimensão seja inferior a 1µm, enquanto uma micropartícula tem um tamanho que varia entre 1µm e 1000µm. (Ripoll et al., 2010).

Singh et al. (2011) apresentam duas formas de se integrar as microcápsulas aos têxteis:

- a. Por enxerto covalente - através de um ligante “amigo” da pele;
- b. Por esgotamento - exige controlo preciso da temperatura e pH, usada para têxteis de malha e roupas acabadas.

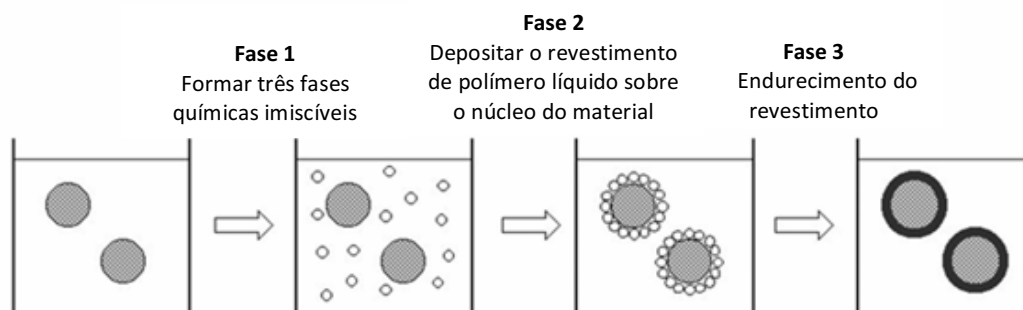


Figura 32 - Representação de estágios do processo de microencapsulação.

Ripoll et al. (2010) comentam que com relação a cinética de libertação dos elementos ativos no interior das microcápsulas desses sistemas, depende diretamente do processo e parâmetros de formulação. Sistemas de micropartículas permitem dois modos de libertação: libertação forçada e controlada.

Libertação forçada é obtida através da utilização de microcápsulas, que libertam o elemento ativo pela rutura da membrana sob stress (térmica ou mecânica).

A libertação controlada baseia-se na difusão do elemento ativo através da membrana ou a degradação deste último.

4.2.3 Caracterização

Os desenvolvimentos de novos produtos devem ser avaliados e testados exhaustivamente, a fim de não ter a mínima possibilidade de causar algum malefício aos usuários ou ao meio-ambiente. Por isso a European Standardisation concebeu testes para os cosmetotêxteis.

Entre estes testes Singh et al. (2011), destacam:

- Propriedades químicas
- Toxicidade / inocuidade
- Presença de vitamina E
- Eficácia
- Análise de desempenho do perfume
- Durabilidade
- Critérios de etiquetagem/rotulagem

4.2.4 Classificação dos cosmetotêxteis

Apesar de não haver uma forma oficializada, Singh et al. (2011) apresentam uma proposta de classificação a partir de alguns quesitos.

a. Classificação baseada na sua influência sobre o organismo humano

Em termos da sua influência sobre o corpo humano, um cosmetotêxtil pode ser classificado como para emagrecer, hidratar, energizar, perfumar, refrescar, relaxar, vitalizante, proteção UV, melhorar e elasticidade e a firmeza da pele.

b. Classificação baseada no método de impregnação das microcápsulas

Vários ingredientes podem ser adicionados aos têxteis nas diferentes fases de produção, como no momento da preparação das fibras sintéticas antes da extrusão, bem como aplicados aos fios e têxteis, por processos de acabamento. A aplicação em têxteis pode ser feita através de esgotamento, pulverização, revestimento ou impressão.

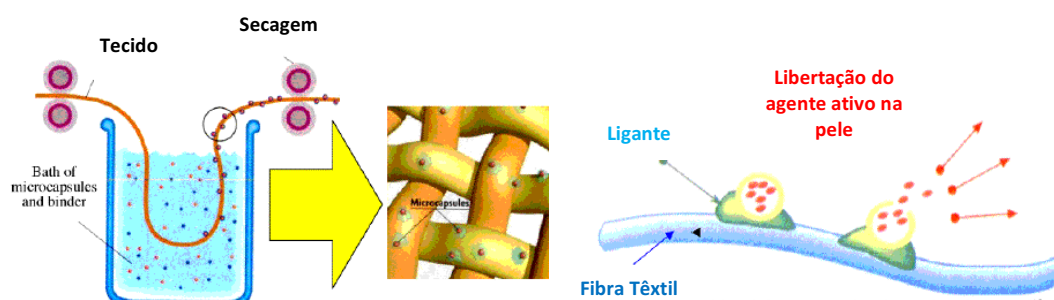


Figura 33 - Exemplo de aplicação de microcápsulas em tecidos. (Pérsico, 2005)

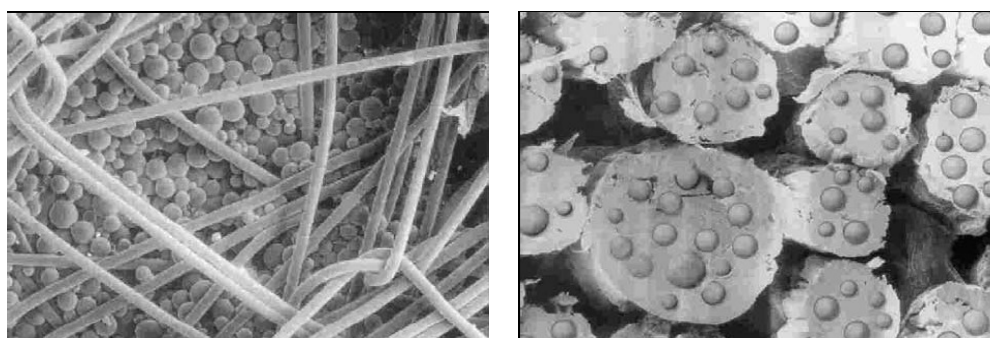


Figura 34 - (a) Microcápsulas de PCM aplicadas na superfície do tecido, (b) Adsorvidas nas fibras (Pérsico, 2005).

c. Classificação de acordo com a camada protetora

A estrutura capaz de formar uma “parede” protetora pode ser feita de várias formas, como exemplo o quitosano. Uma das mais eficazes é através do uso de Ciclodextrinas, de acordo com Shing et al. (2011),

As ciclodextrinas (CDs) são estruturas oligoméricas cíclicas de glucose, consistindo de 6 a 8 unidades de glucose, produzido pela digestão do amido por bactérias *Bacillus Macerans*. A estrutura química da ciclodextrina é mostrada na figura 35. As unidades individuais de glucose estão ligadas por ligações 1,4.

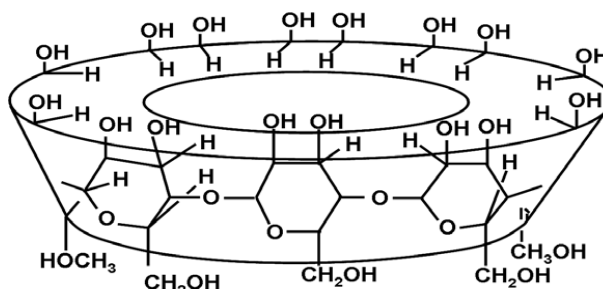


Figura 35 - Estrutura química da Ciclodextrina (Shing et al., 2011).

A Ciclodextrina é feita de produtos naturais - uma molécula de açúcar inofensivo -, mas com uma poderosa ação, além de ser renovável e biodegradável é altamente compatível com a pele, segundo Pêrsico (2005).

d. Classificação com base na engenharia de tecido

De acordo com Singh et al. (2011), os cosmetotêxteis podem ser classificados em três subgrupos: cosmetotêxtil para têxteis, para roupas prontas e para têxteis não-têxteis.

4.2.5 Componente dos cosmetotêxteis

De acordo com Singh et al. (2011), os ingredientes cosméticos têm origem de produtos químicos inorgânicos, sintéticos, derivados de animais e plantas.

Compostos sintéticos e inorgânicos: Vários compostos inorgânicos e sintéticos são utilizados para proporcionar benefícios cosméticos para os utilizadores: 1,2-etanodiol; nanopartículas de zinco, óxido de ferro e óxido de zinco, são alguns exemplos.

Compostos derivados de animais: quitosano, esqualeno.

Compostos derivados de plantas: Aloé Vera, Ginseng, frutas diversas, essências de óleos, flores, etc.

Segundo Ripoll et al. (2010) “resumidamente, os cosmetotêxteis podem ser utilizados numa vasta gama de aplicações: têxteis funcionais de todos os tipos (cintas, meias, calças, roupas íntimas) e para todos os efeitos (emagrecimento, antibacterianos, anti odor, hidratação)”.

O mercado de cosmetotêxtil está no início, e há uma grande expectativa que estes se tornem amplamente utilizados. A título de exemplo, a Cognis desenvolveu o Skintex® e Cyclofresh™, uma tecnologia que deve ser utilizada para a geração de roupas funcionais de algumas marcas.

Para Pêrsico (2005), a tecnologia baseia-se no uso de microcápsulas que contém o Skintex hidratante®, as microcápsulas são abertas lentamente através da fricção do tecido com a pele. A camada protetora de cada microcápsula é feita de quitosano.



Figura 36 - Microcápsulas de Skintex® aplicadas sobre fibras (Pêrsico, 2005).

Já o Cyclofresh™ impede que os odores provenientes do suor se desenvolvam no tecido. Trata-se de uma tecnologia onde o suor é absorvido e bloqueado por moléculas de Cyclofresh™, prevenindo maus odores gerados. Este produto usa a ciclodextrina para captar a molécula de mau odor.

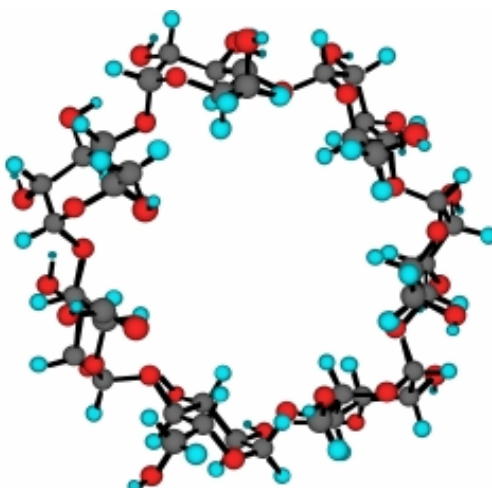


Figura 37 - Molécula de ciclodextrina (Pêrsico, 2005).

Acabamentos de fragrâncias

A aplicação de fragrâncias nos têxteis já é realizada a longo tempo, um exemplo é a aplicação de fragrância nos jeans pelas lavandarias industriais têxteis, mas esta é superficial e baseada em uma técnica comum, onde o perfume não suporta um ou dois ciclos de lavagem. Isto também ocorre nos outros têxteis perfumados através de outras técnicas comuns. A fim de resolver este problema, que é a volatilidade dos compostos, a técnica da microencapsulação é uma excelente alternativa.

4.2.6 Aplicações de cosmetotêxteis

Tabela 8 - Exemplos de aplicações de cosmetotêxteis (Shing et al., 2011).

Fabricante / Marca	Ingredientes cosméticos	Características do produto
Ajinomoto e Mizuno Corp. Marca - Amino Veil	Ácido amino "arginina"	Roupas de Tênis e Golfes. O Aminoácido dissolve a transpiração do utilizador, aumentando capacidade do material para absorver a humidade, mantendo o nível do pH da pele equilibrada. Regenera a pele.
Yonex: produtor de roupas esportivas	Xylitol	Roupa para Tênis e Badminton. Estes têxteis têm Xylitol em sua estrutura, que absorve o calor quando entra em contato com a água e oferece uma sensação refrescante.
Invista	Aloé Vera, e Chitosan com outros PCMs	Roupas íntimas para homens, mulheres e linhas de Yoga. Benefícios de cosméticos e bem-estar como hidratação e frescura. Alongamento e função de recuperação através da utilização de Lycra.
Cognis – Óleos químicos. Marca - Skintex	Óleo destilado de plantas, frutas e folhas.	Esse tecido tem a capacidade de prestar cuidados para os pés e pernas cansadas e apresenta um especial efeito de aromas revigorantes. Esta funcionalidade dura várias lavagens.
Hefel Têxtil Marca - Lyosilk®	Tencel e seda	Lyosilk ® é formado por microfibras de Tencel e seda pura. Um fio delicado com 300-1000 metros de comprimento é obtido pela torção em conjunto de seda macia e ativamente respirável, e fibras TENCEL ®.

4.3 Nano sistemas usados em cosmetologia

A nanotecnologia é um conjunto de métodos e técnicas de processamento de materiais na escala atômica e molecular para criar produtos com propriedades físico-químicas especiais em relação aos produtos convencionais (António et al., 2014).

As pesquisas e usos da nanotecnologia são positivos e se espalharam por todos os setores acadêmicos, na comunidade científica e na indústria de um modo geral.

Trata-se de uma área em rápido crescimento e desenvolvimento atualmente, sendo que o campo de desenvolvimento e aplicação de estruturas e elementos nano é imenso, e entre eles podemos citar as áreas da saúde, indústrias eletrônica, tintas e corantes, têxteis, entre muitas.

A nanotecnologia produz uma série de diferentes nano produtos. Aqui daremos destaque a estruturas que interessam para este trabalho: as nanopartículas.

As nanopartículas são estruturas sólidas com dimensões entre 1nm e 1000nm. Elas podem ser divididas em substâncias orgânicas e inorgânicas ou classificadas de acordo com as suas propriedades de forma, tamanho, superfície, e características físico-químicas. (Papakostas et al., 2011), podendo ser preparadas por diferentes métodos e com diferentes materiais, tais como polímeros, macromoléculas, metais e lípidos (Souto e Müller, 2008 e Souto et al., 2011).

Dentro da classificação das nanopartículas, existem as nanocápsulas, que particularmente nos interessam para este trabalho.

As nanocápsulas são constituídas por um invólucro polimérico disposto ao redor de um núcleo oleoso, podendo o óleo estar dissolvido neste núcleo e/ou adsorvido à parede polimérica (Schaffazick et al., 2003).

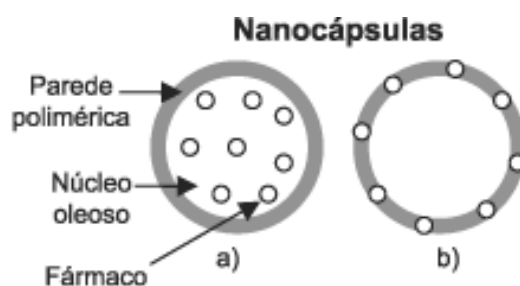


Figura 38 - (a) Nanocápsula com óleo dissolvido no núcleo, (b) Nanocápsula com óleo adsorvido a parede polimérica (Schaffazick et al., 2003).

Como dito antes, a área da saúde é uma das grandes beneficiárias da nanotecnologia, especificamente na área cosmética podemos ver aplicação de nanopartículas em muitos produtos cosméticos, tais como, protetores solares, hidratantes, maquiagem, formulações

anti envelhecimento, cremes, pastas dos dentes, champôs e produtos de limpeza (Mihiranyan, Ferraz e Strømme, 2012; DeLouise, 2012).

Mu e Sprando (2010), comentam as vantagens que a nano encapsulação de ingredientes ativos em cosmetologia apresenta para os compostos: elevada estabilidade físico-química, libertação controlada, direcionamento para alvos específicos e promoção da penetração cutânea. Paralelamente é possível a manutenção da integridade da barreira cutânea, aumento da eficácia e tolerância das substâncias à superfície da pele e a obtenção de produtos mais atrativos do ponto de vista estético.

4.3.1 Cosmetotêxteis por nanopartículas

Assim como no caso das micropartículas, as nanopartículas também apresentam grandes vantagens em união com os têxteis, e todas as vantagens enumeradas anteriormente para a micropartículas é válido para as nanos.

A união de um têxtil com nanopartículas, para proteção e tratamentos da pele pode significar uma nova tendência nos tratamentos através de cosméticos.

Entretanto, é bom frisar que apesar de este trabalho ser focado no tratamento cosmético, pode-se fazer estudos para aplicar este método em outras áreas como o uso de nanocápsulas em vários outros tratamentos têxteis.

Tipos de nanotecnologia usada em cosméticos

A. Lipossomas

Foram os primeiros nanos sistemas a serem introduzidos em cosméticos, e surgiram na década de sessenta (Batista et al., 2007; Müller et al., 2011; Pathak e Thassu, 2009 e Souto et al., 2011). São vesículas esféricas, de tamanhos nanométricos, constituídas por fosfolípidos e colesterol, que se encontram separadas por compartimentos aquosos internos. Podem diferir entre si nas dimensões, composição, carga elétrica da superfície e estrutura. Podem encapsular moléculas hidrofílicas no seu compartimento aquoso interno e moléculas lipofílicas, anfifílicas ou hidrofílicas carregadas nas bicamadas das suas membranas, através de interações electroestáticas ou hidrofóbicas. Tais características de versatilidade permitem a utilização dos lipossomas como veículos para transporte e libertação de ingredientes ativos em cosméticos. A figura 39 representa esquematicamente a estrutura geral de um lipossoma do tipo unilamelar (Araújo et al., 2009, Batista et al., 2007, Chanchal e Swarnlata, 2008, Kaur et al., 2007 e Magar et al., 2011 e Souto et al., 2011).

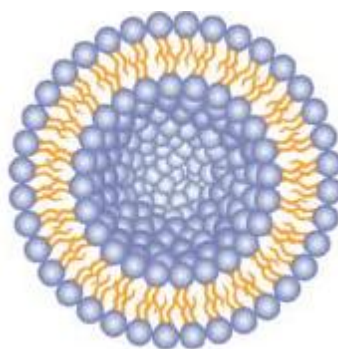


Figura 39 - Estrutura de um lipossoma do tipo unilamelar (adaptado de Mihranyan et al., 2012).

B. Nano emulsões

As nano emulsões utilizadas em cosméticos são as do tipo óleo em água (O/A), uma vez que, o seu interior oleoso permite a estabilização e transporte de compostos lipófilos, como é o caso dos antioxidantes, vitaminas e alguns agentes anti envelhecimento (Chanchal e Swarnlata, 2008; Nasir, 2010; Sharma et al., 2010 e Solans et al., 2005).

Santos (2012) cita alguns exemplos de produtos cosméticos à base de nano emulsões presentes no mercado:

- Aqua Oleum® da Kérastase, L'Óreal (nutriente capilar);
- Vitactive® da Boticário (anti envelhecimento para o rosto);
- Brumas® da Natura (hidratante corporal);
- All Soft® da Redken (hidratante capilar);
- Précision Calming Emulsion® da Chanel (hidratante e calmante rosto);
- Skin Caviar® da La Prairie (hidratante).

C. Nanopartículas

As nanopartículas podem ser classificadas em:

a) Nanopartículas lipídicas

Derivam das emulsões óleo/água, por substituição de um lípido líquido (óleo) por um lípido que é sólido à temperatura ambiente e corporal (Müller et al., 2011, Nikolic et al., 2011 e Souto e Müller, 2008). Estes sistemas apresentam tamanhos e estruturas semelhantes aos das nano emulsões, sendo a principal diferença entre estes o facto do núcleo das nano emulsões ser líquido e das nanopartículas lipídicas ser sólido (Beck et al., 2011; Souto e Müller, 2008). Seu princípio de funcionamento baseia-se no aumento da temperatura, que faz com que haja a evaporação do produto no interior das nanopartículas, provocando sua ação na pele.

Estas dividem-se em dois subtipos, as nanopartículas de lípidos sólidos (solid lipid nanoparticles, SLN) e os vetores lipídicos nanoestruturados (nanostructured lipid carriers, NLC).

A seguir verifica-se na figura 40 as características da matriz das SLN e NLC.

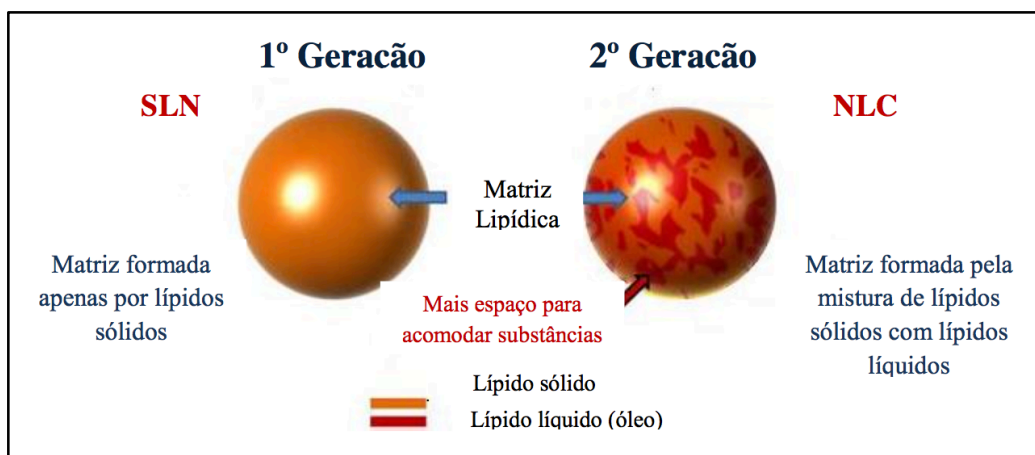


Figura 40 - Diferenças entre a matriz das SLN e NLC (adaptado de Müller et al., 2011).

b) Nanopartículas poliméricas

Caracterizam-se por apresentarem uma matriz sólida constituída por polímeros, que permite obter uma libertação prolongada dos ingredientes ativos encapsulados. Dependendo do método de produção utilizado pode-se obter nanocápsulas (sistema reservatório) ou nanoesferas (sistema matricial), que diferem entre si na composição e organização estrutural, que podem ser encapsulados, adsorvidos à superfície ou dissolvidos/dispersos na matriz polimérica. A figura 41 representa os principais modelos de mecanismos de encapsulação de ingredientes ativos em a) nanocápsulas e em b) nanoesferas (Araújo et al., 2009; Guterres et al., 2007 e Pathak e Thassu, 2009).

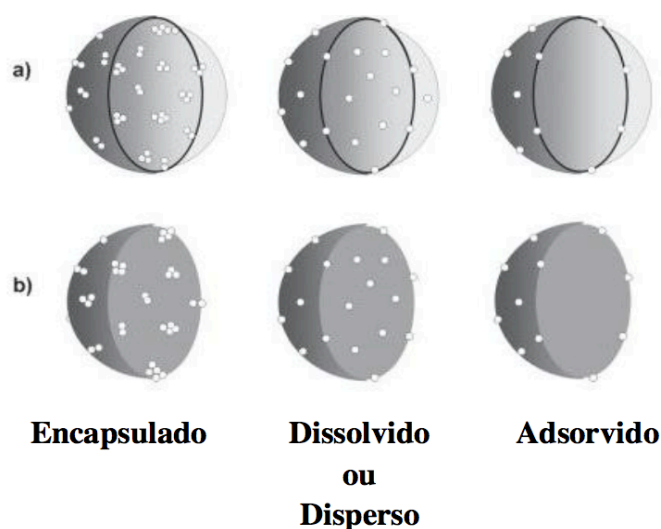


Figura 41 - Modelos de mecanismos de encapsulação (adaptado de Guterres et al., 2007).

Batheja et al., 2011; Guterres et al., 2007 e Patel et al., 2012, indicam as principais vantagens da utilização de nanopartículas poliméricas para encapsulação de ingredientes ativos em cosmetologia: (i) biocompatibilidade e biodegradabilidade, o que leva a uma baixa toxicidade; (ii) proteção dos ingredientes ativos lábeis de degradações; (iii) libertação controlada dos ingredientes ativos encapsulados; (iv) direcionamento dos ingredientes ativos para locais-alvo, minimizando a ocorrência da sua absorção sistêmica; (v) utilização de métodos simples de produção laboratorial.

Beck et al., 2011 e Guterres et al., 2007, apresentam 2 produtos da L'Óreal surgidos em 1995, coma tecnologia de nanopartículas poliméricas: Promordiale Intense® da Lancôme (anti envelhecimento para o rosto) e Hydra Flash Bronze® da Lancôme (hidratante).

c) Nanopartículas metálicas

A utilização de metais para tratamento de saúde é de longa data, como diz Beck et al., 2011; e as nanopartículas metálicas têm sido utilizadas para o tratamento de várias doenças da pele e também em cosméticos.

Os metais mais utilizados para tratamentos de saúde pela indústria farmacêutica e cosmética são o ouro, ferro, platina, prata e os óxidos metálicos, dos quais se destacam o óxido de zinco e o dióxido de titânio. (Wiechers, 2010).

Destes, interessa-nos mais concretamente a prata e o óxido de zinco, que são compostos escolhidos para nossos testes.

O óxido de zinco (ZnO) será utilizado como elemento para proteção solar de raios UV. Sua utilização para esta finalidade começou em 1992, o que melhorou aspetos de proteção contra radiações solares nos produtos então existentes (Schalka e Reis, 2011).

A definição de protetor solar, segundo Pathak e Thassu (2009), “é produto destinado a bloquear o sol e a proteger ou abrigar células viáveis da pele contra efeitos potencialmente danosos da radiação ultravioleta, como a queimadura solar e o câncer de pele”.

Ainda de acordo com Schalka e Reis (2011), filtros UV podem ser divididos em inorgânicos ou orgânicos. Os filtros inorgânicos são partículas de óxidos metálicos capazes de, por mecanismo óptico, refletir ou dispersar a radiação incidente. Os principais exemplos são o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂). Uma das principais características dos filtros inorgânicos são sua elevada foto-estabilidade, ou seja, a capacidade do filtro de manter sua capacidade fotoprotetora mesmo após longos períodos de radiação solar. Os filtros orgânicos interferem na radiação incidente por meio do mecanismo de absorção;

(...) o filtro atua como cromóforo exógeno ao absorver um fóton de energia e evoluir para o estado excitado da molécula. Ao retornar para o estado estável (não excitado), ocorre a liberação de energia em um comprimento de onda mais longo, seja na faixa da luz visível (como fluorescência), seja na faixa da radiação infravermelha (como calor). O processo pode repetir-se inúmeras vezes pelo mecanismo denominado ressonância. (Schalka e Reis, 2011).

Portanto, o óxido de zinco tem efeitos de filtros solares, devido à sua capacidade de reflexão das radiações. A incorporação de nanopartículas de óxido de zinco em cosméticos, e especificamente em cosmetotêxteis, tem a capacidade de proteger a pele contra as radiações UVA. (Wiechers, 2010).

Para proteção contra raios UVB, usa-se as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), que conjuntamente com as de óxido de zinco (ZnO), acabam por ter uma proteção mais completa contra raios solares UVA e UVB (Schilling et al., 2010).

Com relação a prata, suas propriedades medicinais já vêm sendo utilizadas a mais de 2000 anos. A prata teve diversas utilizações e seu enorme potencial para o tratamento de lesões foi sendo descoberto, especialmente sua propriedade antimicrobiana teve forte aplicação medicinal desde o século XIX. (Hoffmann, 1984).

Para nosso estudo, faremos o uso de nanopartículas de prata e óxido de zinco, aplicadas pelo método de estampa digital, a fim de dar a funcionalidade a substratos têxteis.

I. Toxicologia

Há algumas questões de saúde e toxicologias ligadas ao uso de nanopartículas metálicas em produtos de saúde, especificamente na área cosmética. Devido aos seus tamanhos reduzidos têm sido apontados riscos de ocorrer absorção sistêmica destas nanopartículas, dado que estas não são biodegradáveis. No entanto, de acordo com Prow et al (2011), vários estudos demonstraram que as nanopartículas não atingem as camadas mais profundas da pele, não exercendo quaisquer efeitos de toxicidade.

Entretanto, como nosso objetivo não é estudar os efeitos dos cosméticos, mas sim sua aplicabilidade junto a têxteis para a formação de cosmetotêxteis, não nos aprofundaremos nesse assunto.

4.4 Aplicações dos cosmetotêxteis

Embora o foco deste trabalho seja a aplicação de microcápsulas e nanopartículas por estamparia, a seguir listamos as principais formas de aplicação.

Ripoll et al. (2010) afirma que “na maioria das vezes, as microcápsulas de cosmetotêxteis não são capazes de se ligar diretamente com a fibra, por isso são ligadas por um aglutinante que as fixa à fibra através de outras interações.

Os métodos de aplicação das microcápsulas podem ser por ligações físicas ou químicas.

a) *Ligações Físicas*

Os principais métodos físicos de adesão das microcápsulas aos têxteis de acordo com Ripoll et al. (2010) são:

- *Impregnação*: os têxteis são transportados através de um banho contendo uma solução de partículas e a na maioria das vezes com algum tipo de aditivo (aglomerante, promotor de penetração, solventes).
- *Esgotamento*: processo baseado no método de tingimento, no qual o tecido é imerso num banho contendo um agente de coloração ou de impregnação. O banho torna-se cada vez mais claro quando a solução é absorvida pelo tecido. O progresso da absorção é verificado por meio de medições de turbidez.
- *Pulverização e Revestimento à faca*: basicamente são as mesmas técnicas já comentadas anteriormente para o processo de aplicação de espessantes no pré-tratamento.

b) *Ligações Químicas*

A adesão química das partículas ou moléculas é feita pelo enxerto destas diretamente à superfície têxtil, por ligação covalente.

Dentre os métodos para aplicação de partículas, destacam-se a reação química orgânica, onde ocorre a reação entre os grupos funcionais das fibras e das partículas.

Ripoll et al (2010), apresentam a funcionalização de fibras naturais (algodão e lã) e materiais sintéticos (poliamida e poliéster) efetuando a hidrólise ácida ou básica para ativar as fibras.

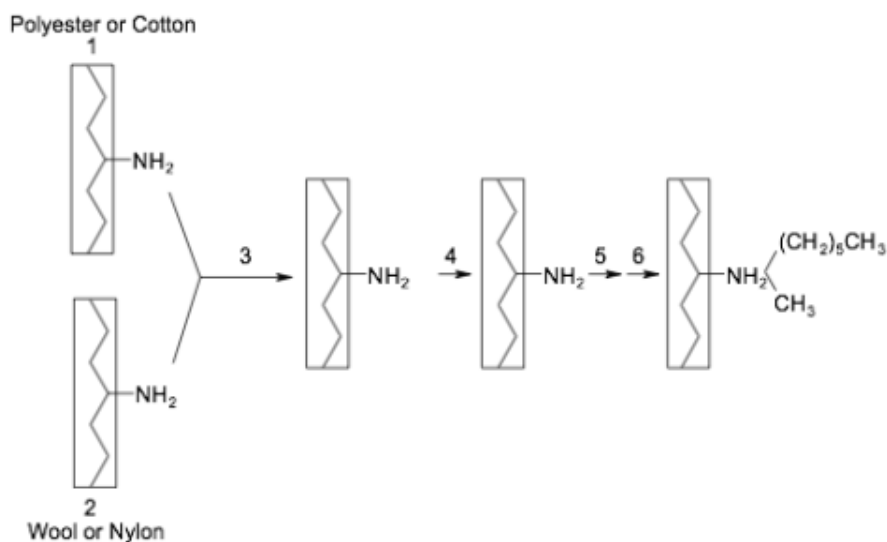


Figura 42 - Funcionalização de fibras por hidrólise ácida (Ripoll et al, 2010).

Estes destacam as ligações químicas por ciclodextrinas. Estas se ligam as fibras têxteis por ligações covalentes, devido principalmente aos seus grupos álcoois, o que permite a elaboração de um grande número de derivados. El Ghoul et al. (1999), apud Ripoll et al. (2010), usaram esses grupos para o enxerto de ciclodextrinas em poliamida, algodão e lã fibras. Estes autores utilizaram um diácido como agente de reticulação (figura 43). A reação paralela ocorre levando a ligação entre duas ciclodextrinas, que permitem a formação de uma rede de ciclodextrinas ligada às fibras através de ligação covalente.

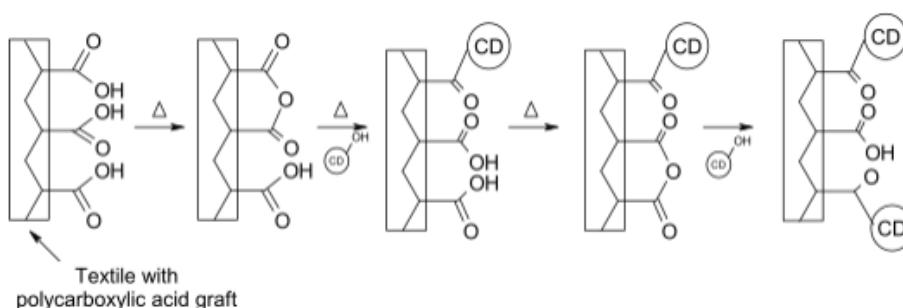


Figura 43 - Reação entre ácido policarboxílico e ciclodextrina (Ripoll et al., 2010).

Ainda vê-se em seu trabalho que as ligações covalentes entre as fibras e as ciclodextrinas podem ser formadas sem agente de reticulação. Ciclodextrinas funcionalizadas reagem diretamente com o grupo reativo sobre a fibra, (figura 44 a e b). A funcionalização permanente de fibras de poliéster pela penetração de uma cadeia de alquilo de ciclodextrina em fibras foi também relatada. Esta penetração ocorre acima da temperatura de transição do vidro.

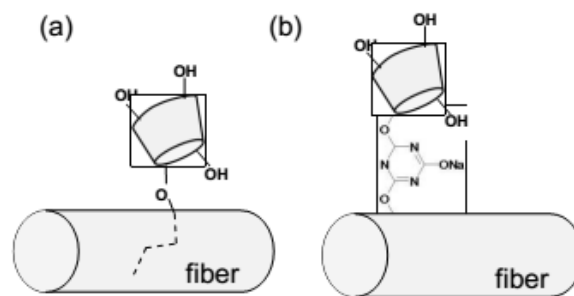


Figura 44 - (a) Penetração de uma cadeia de alquila em fibra de poliéster, (b) ligação covalente entre a ciclodextrina e fibra de algodão (Ripoll et al. 2010).

5. DESAFIOS DO MERCADO

Apesar de ser apresentado uma lista favorável, com vários exemplos, ainda há barreiras a ultrapassar para implantar definitivamente o conceito dos cosmetotêxteis no mercado. François (2006) apresenta uma série de desafios a ser enfrentados para consolidar este mercado:

- Para os consumidores, aplicações de cosméticos através de têxteis não é algo “psicologicamente normal”.
- Os consumidores necessitam de informações (marcas têxteis de retalho tendem a subestimar a necessidade de comunicação e educação).
- Numerosos pseudo-cosmetotêxteis encontrados no mercado levaram os consumidores a desconfiarem que os cosmetotêxteis em geral não tenham efeito.

Este mesmo autor afirma que os cosmetotêxteis podem ser bem-sucedidos se o ingrediente for corretamente escolhido e aplicado, e principalmente se o efeito for perceptível pelo consumidor.

O desafio é unir ingredientes cosméticos e têxteis, de tal forma que:

- Permaneçam estáveis durante o armazenamento;
- Não sejam eliminados durante a lavagem;
- Sejam transferidos para a pele, enquanto os têxteis são usados;
- Produzam efeitos reais e perceptíveis;
- Sejam acessíveis.

Já Cheng et al. (2008) e Peña et al. (2012) apontam que os métodos atuais para aplicação ainda não tem resultados satisfatórios. Informam que muitas vezes a uma boa impregnação, mas não há uma boa estabilidade, e que questões como aplicação, durabilidade e acabamento ainda não são satisfatórios.

Com relação a alguns destes desafios, a estamperia digital pode ser um caminho.

5.1 Desafios do trabalho

Para além dos desafios gerais enumerados anteriormente, também há os específicos para o desenvolvimento deste trabalho. Estes são relativos aos pré-tratamentos dos suportes têxteis antes da aplicação dos cosmetotêxteis, à aplicação dos cosmetotêxteis por novas técnicas e tecnologias e, determinação das melhores soluções para estas aplicações. A seguir, os apresento em mais detalhes:

- a.* O pré-tratamento para aplicação dos cosmetotêxteis será realizado com a aplicação de descarga plasmática, a fim de aumentar a hidrofiliidade e a adesão da solução de cosmetotêxteis ao suporte têxtil. O desafio é o de determinar quais melhores dosagens de descarga para uma melhor adesão no substrato têxtil.
- b.* O método de aplicação pretendido é a através do uso de estampa convencional e impressão digital, para aplicar a solução contendo o corante, ligante e os cosmetotêxteis aos suportes têxteis. O desafio é o de adequar as soluções a esta tecnologia inovadora para este tipo de aplicação. Determinar quais melhores equipamentos e características destes para um melhor resultado. Para a impressão digital, a preocupação centra-se em fatores principais como a dimensão do bico de injeção, a sua distância até o suporte têxtil e a formulação ideal da solução de tinta funcional.
- c.* A solução é um elemento fundamental, e os desafios são o de obter uma solução com cosmetotêxteis que não altere a tonalidade da cor, as características físicas e químicas das microcápsulas e nanopartículas, que tenha uma densidade adequada que permita às microcápsulas e nanopartículas se manterem regularmente distribuídas na solução, mas ao mesmo tempo em que sejam suficientemente diluídas para serem aplicadas pelas cabeças de impressão (os bicos injetores).

5.2 Perspetivas

No simpósio FOCUS (2012), foram apresentadas algumas perspetivas animadoras para o mercado de cosmetotêxteis. De acordo com a apresentação, as evoluções tecnológicas vão transformar este mercado profundamente ao longo dos próximos anos. Estima-se que em 20 anos, 80% dos têxteis serão técnicos ou funcionais.

5.3 Aplicações

Neste projeto será dada ênfase à forma de aplicar os elementos funcionais, para que sejam resistentes, estáveis e eficientes. Esta aplicação será por estamperia convencional e digital, com ativação prévia do substrato por tratamento da superfície com plasma, visando uma melhor fixação e adesão aos têxteis, um menor custo e que os artigos sejam eficientes ao que se propõe.

5.4 Considerações

O foco central desta proposta será aplicar elementos funcionais (microcápsulas e nanopartículas) em têxteis de uma forma que permaneçam estáveis no armazenamento, sejam resistentes à lavagem, sejam transferidos para a pele de forma eficiente, produzam efeitos reais e perceptíveis e sejam acessíveis ao público a que se destinam. Pretende-se neste trabalho, aplicar os acabamentos através da estampa convencional e digital em substratos têxteis. Os têxteis tratados previamente de forma convencional e com descarga plasmática, permitirá verificar se haverá uma maior adesão dos elementos funcionais e uma melhor qualidade/durabilidade do produto final.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No capítulo que segue, são apresentados os procedimentos experimentais utilizados para o estudo e desenvolvimento de métodos de aplicação de microcápsulas por estampa convencional e nanopartículas por estampa digital.

6.1 Aplicação de microcápsulas por estampa convencional

A aplicação da solução de microcápsulas no substrato têxtil sobre amostras de tecidos algodão/poliéster 50/50 foi realizada pelos seguintes métodos, para efeito comparativo:

- Impregnação da solução de microcápsulas através do processo foulardagem tradicional;
- Aplicação das microcápsulas através de uma pasta de estampar, usando o método de estampa ao quadro;

Neste experimento, algumas amostras testadas tiveram tratamento plasmático, em diferentes dosagens e outras não, para verificar a adesão das microcápsulas com este tratamento. Estes procedimentos visam perceber os melhores resultados com relação a fatores como: aplicabilidade, economicidade e durabilidade. Foi utilizada a técnica da documentação direta e indireta. Os procedimentos experimentais consistiram em testar métodos de aplicação com microcápsulas para posteriormente avaliar aspetos de impregnação, durabilidade e acabamento e relacionar com os métodos de aplicação empregados. A metodologia pode ser visualizada no esquema da figura 45.

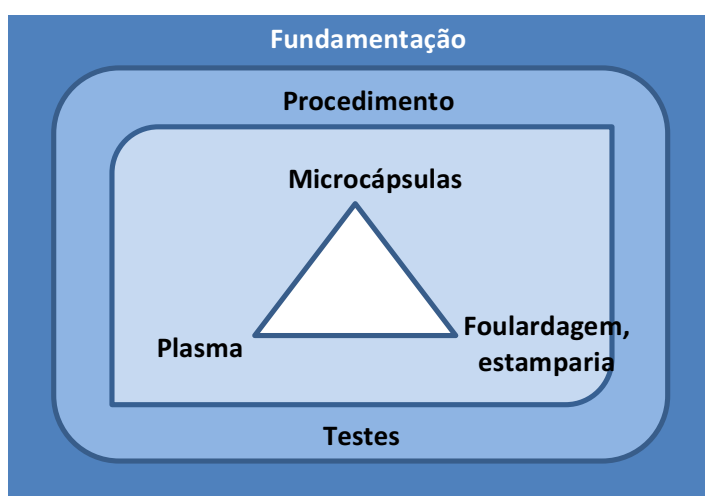


Figura 45 - Esquema gráfico da metodologia aplicada.

6.1.1 Materiais

Para este experimento, foram utilizados os seguintes materiais: substrato têxtil, microcápsulas, pastas de estampar, tinta pigmentada.

Substrato Têxtil

O substrato têxtil utilizado para as aplicações foram amostras de tecido misto, de algodão e poliéster 50/50, com trama tecido plano (estrutura em tafetá), com gramatura de 114,70 g/m², densidade de 16 fios/cm no urdume e 14 fios/cm na trama, com titulação de 20 tex tanto no fio do urdume quanto da trama.

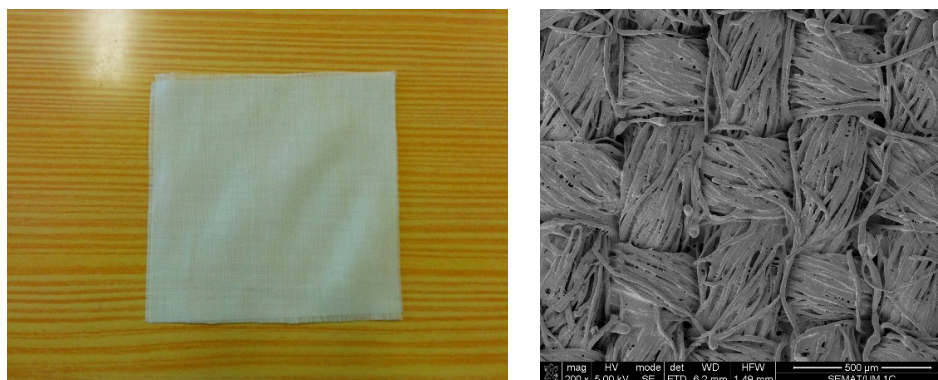


Figura 46 - Amostra de tecido utilizado para testes.

Microcápsulas

Para as aplicações foram utilizadas microcápsulas industriais da empresa Tanatex Chemicals, especificamente os produtos Bayscent® Aloe Vera (hidratante) e Bayscent® Neutralizer (neutralizador de odores). As dimensões das microcápsulas variam entre 2mm a 8mm. Suas paredes são de quitosano e o elemento ativo é o hidratante Aloe Vera ou Neutralizer.

Pasta de estampar e produtos auxiliares

Os produtos usados para o processo na estamparia foram: pasta de estampar acrílica Gilaba®, anti migrante e antiespumante Cepolvix®, pigmento vermelho Magnaprint® Eco Red AG.

6.1.2 Procedimentos

Foram utilizados dois processos de aplicação: impregnação por foulard e por estamparia convencional (a quadro).

Algumas amostras do têxtil receberam tratamento plasmático, em diferentes dosagens, a fim de verificar a diferença dos resultados entre estas e as que não receberam tratamento plasmático, quando submetidas aos mesmos processos de acabamento.

6.1.3 Tratamento Plasmático

O tratamento plasmático sobre a superfície têxtil tem o objetivo de melhorar as características de molhabilidade, hidrofiliidade e aderência do têxtil aos elementos de acabamento. Isto ocorre pelas mudanças nos grupos polares das fibras, com aumento dos grupos oxigênio e redução dos grupos de hidrogênio. Oliveira et al. (2013) provaram que no caso de funcionalização da superfície, o tratamento por plasma a frio permite:

- Aumentar a área hidrofílica na superfície tratada;
- Aumentar a adesão aglutinante;

Tratamento plasmático a frio (descarga de barreira dielétrica - DBD), sobre as amostras de tecido foram realizadas à pressão atmosférica com a modalidade de descarga de barreira dielétrica (DBD) (Softal / protótipo patenteado da Universidade do Minho). O equipamento utilizado neste trabalho tem uma largura de 50 cm e os seguintes componentes: um dos elétrodos metálicos revestidos com cerâmica, um contra-elétrodo metálico revestido com silicone; um gerador elétrico e um transformador de alta tensão. A velocidade (v) e de potência (P) são variáveis e o tecido passa através dos elétrodos continuamente. A dosagem de plasma é definida pela equação:

$$D = \frac{N P}{v \cdot w}$$

D - Dosagem
 N - Nº de passagens
 P - Potência
 v - Velocidade
 w - Width (0,5 m)

O tratamento plasmático sobre o substrato têxtil foi aplicado em 4 diferentes dosagens. Os resultados podem ser vistos na tabela 9.

Tabela 9 - Condições e dosagens de plasma aplicados no substrato têxtil.

Amostra	Velocidade (m/min)	Potência (W)	Nº passagens	Dosagem (W.min/m ²)
1	5	1000	1	400
2	5	1000	2	800
3	5	1000	4	1600
4	5	1000	6	2400

6.1.4 Teste ângulo contato

Em seguida, foram feitas as medições dos ângulos de contatos das amostras submetidas ao tratamento plasmático, a fim de determinar a amostra que teve o menor ângulo de contato para aplicação das microcápsulas.

Obs.: Quanto menor o ângulo de contato, melhores as condições de hidrofiliidade, molhabilidade e adesão do têxtil, de acordo com estudos e pesquisas bibliográficas.

O equipamento utilizado para realizar a medição de ângulo de contato foi o Goniometer Dataphysics, que utiliza software OCO para realizar o cálculo, através do sistema de vídeo no modo estático. Para medição, utilizou-se água destilada. Uma gota de 3 µL de água destilada foi colocada sobre a superfície das amostras, com uma seringa de microlitro e observadas com uma câmara CCD especial. Pelo menos cinco medições em lugares diferentes foram tomadas para cada amostra. A câmara tira uma imagem a cada 0,04 s. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Ângulo de contato das amostras do substrato têxtil.

Amostra	Dosagem Plasmática (W.min/m ²)	º Contato
1	0	56,7
2	400	44,3
3	800	36,4
4	1600	16,7
5	2400	15,9

Pelos resultados acima, percebe-se que a aplicação do tratamento plasmático no tecido provoca a redução do ângulo de contato, constatando o aumento da hidrofiliidade, o que facilita a aplicação dos tratamentos posteriores.

6.1.5 Técnicas de Aplicação

Como dito antes, foram utilizadas duas formas para aplicar as microcápsulas de cosmetotêxteis. A primeira foi através da impregnação por foulard da solução de microcápsulas sobre tecido pré-estampado, e a segunda foi através da aplicação das microcápsulas juntamente com a pasta de estampar. Os processos são detalhados a seguir:

1º Teste - Aplicação sobre têxtil previamente estampado

Impregnação por Foulard

Este é o método tradicional de aplicação desta solução em meio aquoso de microcápsulas, indicado pela empresa fabricante das microcápsulas.

As microcápsulas já vêm diretamente em solução, e estas devem ser diluídas em água na proporção de 20g/L a 80g/L, a depender do efeito desejado. Quanto maior a concentração, mais microcápsulas tenderão a ficar no têxtil. Para este teste utilizou-se a relação de 80g/L.

Fase 1 - Estampar tecido (pasta sem microcápsulas)

Processo de estamparia, com a solução de pasta descrita a seguir:

- 94,5% Pasta acrílica Gilaba (pasta branca)
- 5% Cepolvix (anti migrante, antiespumante, fixador)
- 0,5% Corante Magnaprint Eco Red AG (corante vermelho)

Secagem: 3min a 120°C em ramula laboratorial (Werner Mathis AG).

Foram utilizadas 03 amostras de aproximadamente 10x5 cm cada.

Estamparia

A estamparia é um dos processos mais versáteis para aplicar acabamentos superficiais em têxteis. Entre suas vantagens está a possibilidade de aplicação em diversos materiais com superfícies, tamanhos, formas, texturas e espessuras diferentes, com diversos tipos de tintas e cores, bem como aplicar em partes específicas da peça (Fernandes, 2003 e Gomes Filho, 2006). O processo pode ser feito de forma mecânica ou manual, sendo possível aplicar as microcápsulas de cosmetotêxteis misturadas na tinta ou no verniz em áreas específicas do têxtil.

Há uma indicação importante apontada por Nelson (2002), que recomenda que a impressão com microcápsulas seja realizada na última passagem sob a tela para evitar danos. Também indica que a aplicação seja feita com microcápsulas incolores, a fim de que não haja efeitos adversos e visíveis no têxtil, como manchas e tons diferentes nas cores dos têxteis.

Para a realização das aplicações serigráficas foi selecionada a forma retangular de 10x5cm (de baixa complexidade), figura 47. As aplicações em serigrafia foram feitas utilizando uma tela (matriz) de 55x50 fios/cm.

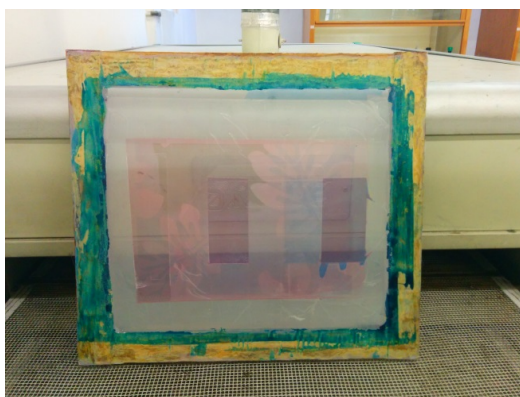


Figura 47 - Tela usada para gravar amostras com pasta + microcápsulas.

Fase 2 - Aplicar microcápsulas por foulard sobre tecidos previamente estampados

A solução utilizada neste procedimento foi:

- 80g/L Bayscent Aloe vera (microcápsula hidratante);
- 70% Pick-up (taxa de expressão).

Secagem em estufa: 120°C - 3min.

Esta solução foi aplicada nas amostras através do Foulard Padder BHP, da Roaches - figura 48 -, com pressão dos rolos de 3.2 e velocidade de 0,50 m/min, a temperatura ambiente. Após isto, foram submetidas a secagem em estufa a 120°C durante 3min.



Figura 48 - Foulard Padder BHP, Roches, usado para aplicação das microcápsulas.

2º Teste - Aplicação de microcápsulas por processo de estamparia, juntamente com a pasta

Solução de pasta de estampar com microcápsulas:

- 91,5% Pasta Gilaba acrílica (pasta branca);
- 8% Solução Bayscent Aloe vera (microcápsula hidratante);
- 0,5% Corante Magnaprint Eco Red AG (corante).

Secagem: 3min a 120°C em ramula laboratorial.

3º Teste - Aplicação de microcápsulas por processo de estamparia, juntamente com a pasta, sobre amostras tratadas com plasma

A solução aplicada foi:

- 91,5% Pasta acrílica Gilaba;
- 8% Solução Bayscent Aloe vera;
- 0,5% Corante Magnaprint Eco Red AG.

Secagem: 3min a 120°C em ramula.

Foram utilizadas 04 amostras de algodão/poliéster 50/50, com aproximadamente 10x5cm. Amostra 1 (1 passagem no plasma), amostra 2 (2 passagens no plasma), amostra 3 (4 passagens no plasma) e amostra 4 (6 passagens no plasma).

6.1.6 Teste de Solidez

A durabilidade das microcápsulas junto aos têxteis é um fator de grande importância, pois esta determinará o tempo de vida útil da efetividade do acabamento. A finalidade das microcápsulas é que liberte os elementos ativos pelo atrito com a pele do utilizador. Mas sabe-se que esta libertação pode ser dada por outros motivos, entre eles o principal é o atrito durante às lavagens. Por isso, um dos principais testes de permanência e durabilidade das microcápsulas nos têxteis é o teste de solidez à lavagem.

Para este teste, utilizou-se a norma ISO 105-C06. Esta simula o processo de lavagens a que são submetidos os têxteis durante o seu uso diário (Cruz et. al., 2011).

Procedimento

Para testar a durabilidade das microcápsulas, as amostras foram testadas durante 5 e 10 ciclos de lavagem no equipamento Linitest C1-20 Original Hanau, Alemanha. Cada ciclo corresponde a 30 min a 60°C, de acordo com a norma ISO 105-C06 C1S, e uma solução de ECE tipo de detergente-B com uma concentração de 4 g/L foi utilizada.

Foram testadas duas amostras de cada categoria (somente estampadas, estampadas com posterior aplicação de microcápsulas por impregnação, estampadas com microcápsulas, estampadas com microcápsulas sobre tecido pré-tratados com plasma em várias dosagens).

As amostras foram colocadas cada uma em um copo metálico de 1000mL de capacidade e submergidas em 100mL da solução de água e detergente. Foram constantemente agitadas, durante 5 ciclos (cada ciclo simples corresponde a 30 minutos com temperatura de 60°C), simulando ensaios múltiplos que correspondem a 5 ciclos de lavagens domésticas ou

industriais. Após estes 5 ciclos consecutivos de lavagem, as amostras foram lavadas com água e secas a 120°C durante 10min em estufa.

Procedeu-se também a 10 ciclos de lavagem, simulando 10 lavagens, com processo idêntico ao anterior.

A seguir, apresento as imagens do equipamento onde os testes foram realizados.



Figura 49 - Linitest C1-20 Original Hanau.

6.1.7 Resultados e Discussões

A principal análise nesta fase será para determinar se a aplicação das microcápsulas através da estampa foi satisfatória, se as quantidades empregadas em solução foram adequadas, se as quantidades fixadas nos têxteis foram suficientes e a durabilidade após os processos de lavagens.

Para esta análise, foi utilizado o SEM, um versátil instrumento para a observação e análise das características macroestruturais de materiais sólidos.

Uma das características mais importantes do SEM elencadas por Dedavid, Gomes e Machado (2007) é a aparência tridimensional conferida às imagens das amostras, o que facilita a visualização e identificação das microcápsulas.

Os testes aplicados foram: Análise SEM - análise topográfica, Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva e Análises ao Software ImageJ.

a) Análise topográfica

A tabela a seguir apresenta as imagens das amostras têxteis submetidas a impregnação por microcápsulas.

Aplicação de microcápsulas por foulard após estampa

As imagens das figuras 50 e 51 a seguir apresentam amostras estampadas com e sem aplicação de microcápsulas por foulard, ampliadas 200 vezes. A figura 50 apresenta a amostra estampada, sem tratamento posterior. A figura 51 apresenta amostra estampada com posterior aplicação de microcápsulas por foulard.

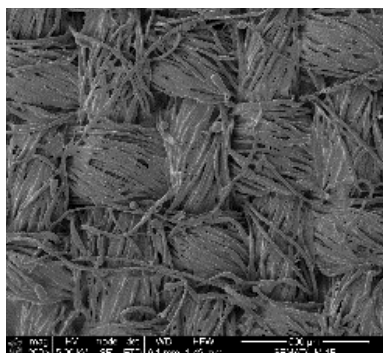


Figura 50 - Amostra estampada sem aplicação de microcápsulas.

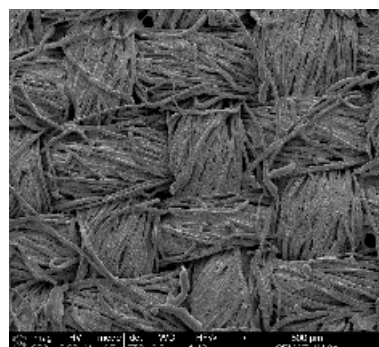


Figura 51 - Amostras estampada com aplicação de microcápsulas por foulard.

A seguir as imagens apresentam amostras estampadas e tratadas posteriormente com aplicação de microcápsulas de cosmetotêxteis por foulardagem. A figura 52 apresenta a amostra sem teste de solidez à lavagem. A amostra da figura 53 foi submetida ao teste de solidez de 5 lavagens e a amostra da figura 54 foi submetida ao teste de solidez de 10 lavagens.

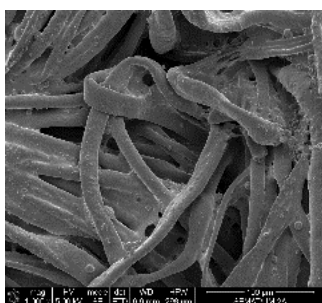


Figura 52 - Amostras sem tratamento com microcápsulas.

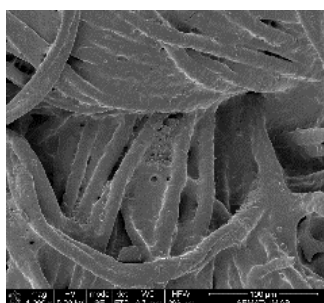


Figura 53 - Amostra com microcápsulas submetida a 5 lavagens.

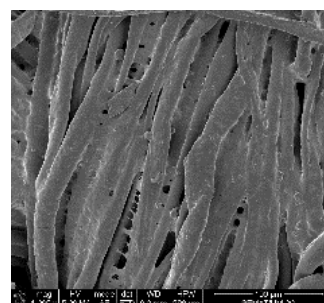


Figura 54 - Amostra com microcápsulas submetida a 10 lavagens.

As figuras 55 a 57 apresentam detalhes importantes da aplicação das microcápsulas aplicadas por foulard.

Ampliação de 5000x

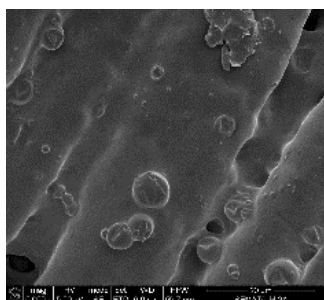


Figura 55 - Microcápsulas parte exterior da amostra.

Ampliação de 5000x

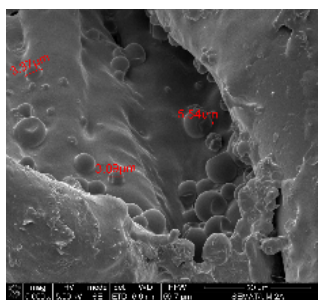


Figura 56 - Microcápsulas parte interior da amostra.

Ampliação de 10000x

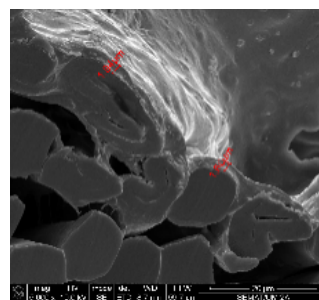


Figura 57 - Detalhes da película fixação das microcápsulas.

As figs. 55 e 56 apresentam os detalhes das microcápsulas, pôde-se observar seu formato esférico e regular e também a formação de grumos de microcápsulas, e suas dimensões variam entre 2mm a 8mm. A figura 57 mostra a espessura da pasta de estampar (aprox. 2 μ m), dimensão menor que das microcápsulas. Isto demonstra que a pasta não cobre as microcápsulas, mantendo o efeito de sua ação.

Aplicação de microcápsulas juntamente com a pasta de estampar em substrato têxtil sem tratamento plasmático

As figs. 58 a 60 apresentam microcápsulas aplicadas por processo de estamparia a quadro, respectivamente sem teste de solidez à lavagem e submetida à 5 e 10 lavagens.

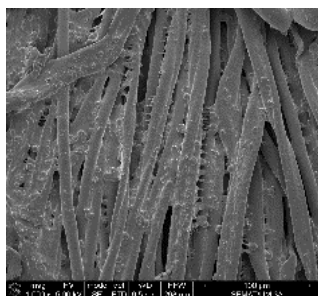


Figura 58 - Amostra com microc. sem lavagem.

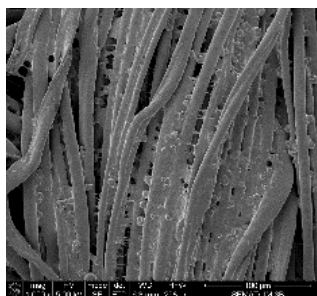


Figura 59 - Amostra com microc. após 5 lavagens.



Figura 60 - Amostra com microc. após 10 lavagens.

As figuras 61 e 62 apresentam detalhes das microcápsulas incorporadas por estamparia observados na figura 60.

Ampliação de 10000x

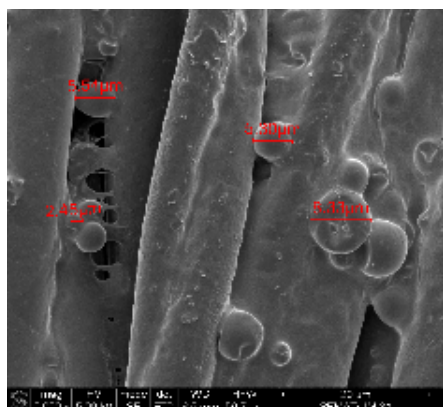


Figura 61 - Detalhe microc. Incorporadas por estamparia a quadro.

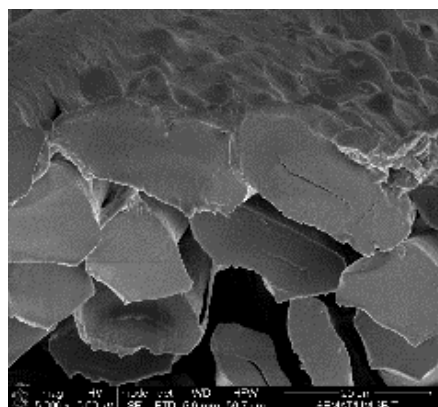


Figura 62 - Detalhe lateral microc.
Incorporada por estamparia a quadro.

Aplicação de microcápsulas juntamente a pasta de estampar em substrato têxtil com tratamento plasmático

A mesma solução de pasta e microcápsulas foi aplicada a amostras tratadas previamente com plasma, para verificar se a impregnação é maior, ou se os resultados de solidez seriam mais satisfatórios.

As figuras 63 a 66 apresentam as amostras tratadas com plasma com aplicação de solução da pasta de estampar com microcápsulas (8% microcápsulas de aloé vera), com ampliação de 1000x.

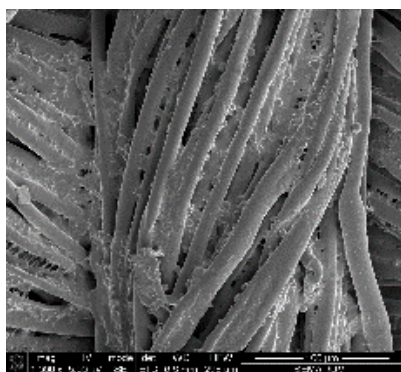


Figura 63 - Amostra (I) com 1 passagem pelo plasma.

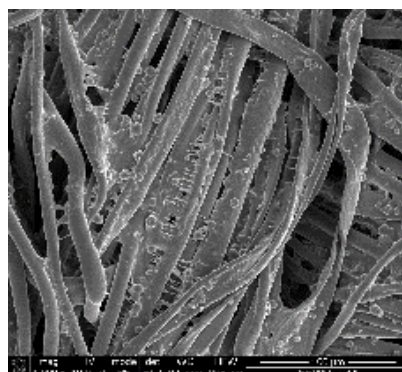


Figura 64 – Amostra (II) com 2 passagens pelo plasma.

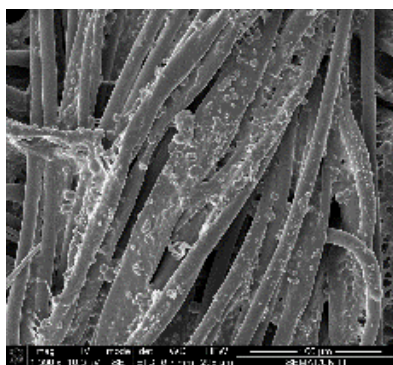


Figura 65 -- Amostra (III) com 4 passagens pelo plasma.

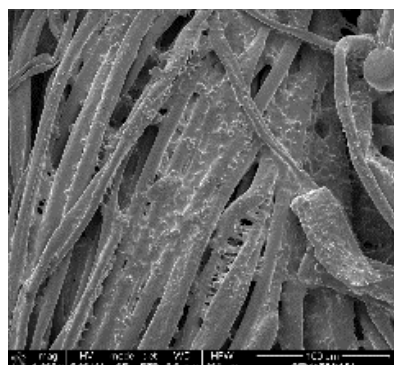


Figura 66 - Amostra (IV) com 6 passagens pelo plasma.

Percebe-se visualmente a maior impregnação de microcápsulas nas amostras com maior dosagem plasmática. Entretanto, a seguir fez-se testes de contagem de microcápsulas por área para confirmar este dado visual.

b) Análises ao Software ImageJ

Através do software ImageJ, realizou-se a análise das quantidades de microcápsulas nas amostras antes e após teste de solidez a lavagem, para verificar qual método de aplicação teve melhor adesão e longevidade das microcápsulas aos têxteis. A tabela 11 apresenta estes valores, nas diversas amostras testadas. O procedimento consistiu de quantificar as microcápsulas presentes em 5 pontos diferentes de cada amostra e contabilizar suas médias. Na tabela, apresentam-se destacadas as informações coletadas mais relevantes. Todas as medições foram feitas em área de 1mm² de cada amostra.

Tabela 11 - Quantificação das microcápsulas aplicadas em amostras têxteis com diferentes pré-tratamentos.

Quantificação microcápsulas/mm ²				
Amostras	s/lavagens	5 ciclos lavagem	10 ciclos lavagem	Tratamento
1	Não teve aplicação de microcápsulas			Amostras somente estampadas.
2	2462	1197	671	Amostra pré-estampada com aplicação microcápsulas posteriormente. (Foulard)
3	4658	2250	1605	Amostra estampada diretamente com solução de pasta+microcápsulas incorporadas.
I (1x plasma)	6539	3394	2592	Amostras estampadas com (pasta+microcápsulas incorporadas).
II (2x plasma)	7724	3921	3197	Amostras estampadas com (pasta+microcápsulas incorporadas).
III (4x plasma)	9395	4789	3697	Amostras estampadas com (pasta+microcápsulas incorporadas).

Por esta análise, percebe-se que o procedimento menos eficaz foi aplicado na amostra 2, onde a incorporação das microcápsulas deu-se por foulardagem após estampa sobre o tecido. Além de ter menores quantidades de microcápsulas inicialmente, também houve maior perda durante os ciclo de lavagens, restando 671 microcápsulas após 10 ciclos de lavagem.

Os processos de aplicação das microcápsulas diretamente com a pasta de estampar resultaram em maior incorporação, visto nos resultados das amostras seguintes apresentados na tabela.

Como se esperava, as amostras tratadas previamente com plasma tiveram as maiores adesões, mas principalmente, comprovou-se que as microcápsulas se mantiveram com maior solidez após os 5 e 10 ciclos de lavagens, como verificado na tabela.

A amostra III mostrou melhor resultado, pois ficou com 3697 microcápsulas após 10 ciclos de lavagem. Esta foi a tratada com plasma em 4 passagens, sendo considerada, pelos testes efetuados, a dosagem ideal de passagem do plasma para a adesão e fixação das microcápsulas.

c) Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS)

O gráfico 2 apresenta a análise EDS das diversas amostras testadas.

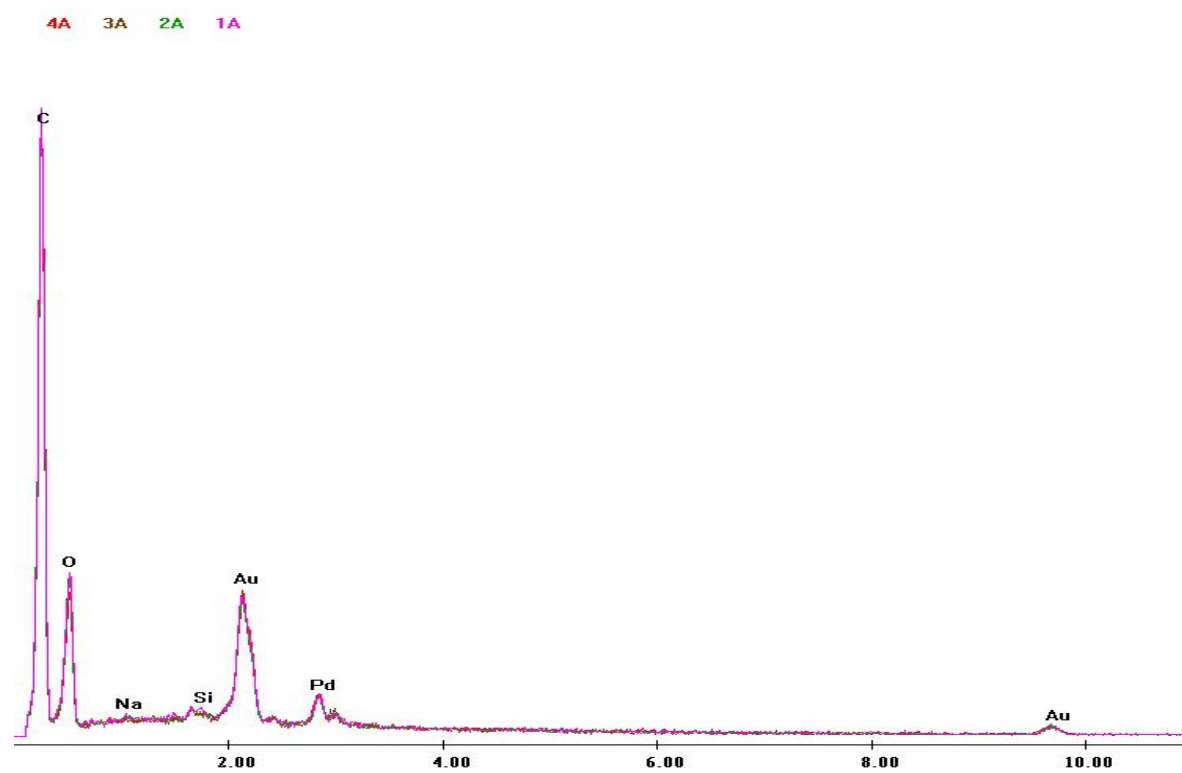


Gráfico 2 - Análise EDS comparativas de amostras com e sem microcápsulas incorporadas.

O gráfico de análise EDS apresenta que não há alterações significativas nos grupos C e O, nem em outros grupos entre as amostras testadas. A amostra 1 (sem microcápsulas incorporadas), representada pela linha 1A e as amostras I, II e III, com quantidades de microcápsulas diferentes nas mesmas, representadas pelas linhas 2A, 3A e 4A respectivamente, apresentam as linhas similares que se sobrepõem, indicando que as microcápsulas não alteraram a composições químicas dos têxteis nas amostras testadas.

6.2 Aplicação de nanopartículas por estampa digital

Para a estampa digital a relação equipamento-solução de nanopartículas/tinta é fundamental, pois estes equipamentos trabalham no limite de estabilidade com a solução de tinta. Assim sendo, a análise do tipo de tinta pigmentada e dos elementos funcionalizadores a serem aplicados pelo equipamento devem ser analisados para verificar a sua compatibilidade. Os produtos funcionalizadores escolhidos para esta aplicação foram nanopartículas de prata com efeito antimicrobiano e nanopartículas de óxido de zinco, com proteção UV.

Os seguintes testes foram realizados para verificar a compatibilidade deste conjunto:

- Análise físico-química da solução de tinta pigmentada;
- Análise da solução de nanopartícula de prata e de óxido de zinco;
- Verificação da compatibilidade entre tinta pigmentada e nanopartículas;
- Verificação da compatibilidade entre equipamento de impressão digital e soluções de nanopartículas de prata e óxido de zinco;
- Verificação da compatibilidade entre a solução tinta-nanopartículas e o equipamento de impressão digital;
- Aplicação da solução de nanopartículas e nanopartículas/tinta sobre tecidos 50/50 algodão/poliéster por estamperia digital, tratados com plasma em diferentes dosagens;
- Aplicação de testes de solidez à lavagem;
- Análise dos resultados.

6.2.1. Características físico-químicas das tintas para estamperia digital

A impressão digital têxtil trabalha com um sistema muito próximo do limite. A interação e os ajustes entre os componentes mecânicos, eletromagnéticos, físicos e químicos devem ser precisos para obter uma impressão de qualidade, com fluxo produtivo eficiente.

Para a escolha do equipamento, deve-se levar em conta o método de impressão desejado, os tipos de fibras têxteis a serem impressas, as tintas a serem aplicadas, os produtos funcionalizadores, os preços e a eficiência produtiva.

Com relação à nossa prática, optou-se por trabalhar com tecidos em mistura 50/50 algodão/poliéster, a fim de analisar a interação entre as nanopartículas com as duas fibras mais usadas para têxteis no mundo atualmente. Visando assim conseguir ter um parâmetro de aplicabilidade em elevadas quantidades.

Também se optou por utilizar tintas pigmentadas, pelo fato de poderem ser aplicadas com eficiência sobre a superfície de qualquer material têxtil, diferente dos corantes, que são indicados para determinados tipos de fibras.

Para a funcionalização, optou-se por trabalhar com nanopartículas de prata – NP Ag, para efeito antimicrobiano e nanopartículas de óxido de zinco – NP ZnO, para proteção UVB. As NPs de prata e óxido de zinco usadas são comerciais, e ambas produzidas pela empresa Sigma-Aldrich, indústria química e de desenvolvimento de novos materiais.

Com relação ao equipamento, trabalhamos com uma impressora digital têxtil que utiliza sistema de cabeça de impressão DOD.

O primeiro grande desafio foi conhecer as características físico-químicas das tintas pigmentadas, para adequar o sistema de aplicação das nanopartículas funcionalizadoras e criar soluções de nanopartículas com características semelhantes as tintas usadas, para que o equipamento de impressão trabalhe sem problemas.

Caracterização da tinta pigmentada

O principal objetivo aqui é adequar a solução funcionalizadora às tintas pigmentadas, formando uma solução homogênea que trabalhe o mais próximo possível da estabilidade; pois qualquer alteração das características físico-químicas pode provocar avarias no sistema ou prejudicar a qualidade de impressão. Por isso, conhecer os elementos físico-químicos das tintas, e aproximar estes dos produtos funcionalizadores é primordial.

A tinta que usamos foi à base de pigmentos, nas cores preta, magenta, ciano e amarela - cores mais comuns para impressão digital. Estas tintas bases, quando misturadas em devidas proporções, formam milhões de possibilidades de novas cores. A seguir seguem-se as análises dos principais quesitos.

a) Dimensão das Partículas

A dimensão das partículas dos pigmentos que formam as tintas é fator primordial para a estamperia digital, pois devem ser adequadas ao tamanho dos orifícios das cabeças que fazem parte do conjunto de impressão. Se essas partículas forem de dimensões maiores que os orifícios, não passarão; mesmo se forem menores, elas podem se agrupar e entupir as cabeças de impressão. A cabeça de impressão é uma das peças mais caras das impressoras digitais e é a peça chave deste sistema.

O ideal é que os pigmentos sejam dezenas de vezes menores que os orifícios das cabeças de impressão e não se aglomerem, evitando assim qualquer possibilidade de entupimento ou má formação da gota, prejudicando a qualidade da estampa.

A tinta utilizada neste equipamento é formada por partículas com dimensão menor que 200nm (dados fornecidos pelo fabricante), sendo centenas de vezes menor que os orifícios da cabeça de impressão do equipamento que utilizamos (os orifícios são cónicos, sendo sua parte mais larga com 53µm de diâmetro e a menos larga com 27µm), evitando assim problemas de entupimento ou má qualidade na formação da gota de tinta.

b) Viscosidade da Solução

A viscosidade de solução deve ser compatível com o sistema da cabeça de impressão pois determina a qualidade da impressão. Se a solução for muito viscosa, poderá ocorrer

vazamentos, má formação da gota e fuga do desenho. Se tiver baixa viscosidade, poderá dificultar a formação do desenho. Por isso, saber as características ideais de viscosidade da tinta e aplicá-la em nossa solução é importante.

A medida de viscosidade (μ) no sistema internacional de unidade é dada pela unidade pascal-segundo (Pa.s), que corresponde a kg/s/m.

A unidade para a viscosidade dinâmica para fluidos é o *poise* (P), que homenageia a Jean Louis Marie Poiseuille, médico e físico francês. Passou a ser mais usada o seu submúltiplo: o *centipoise* (cP), uma vez que a água tem uma viscosidade de 1,0020 cP a 20°C e 0,891 cP a 25°C. (Viswanath, pág. 3, 2007).

Há vários tipos de viscosímetros, como o modelo capilar, de orifício, rotacional, de esfera, vibracional, ultrassônico. (Viswanath, pág. 9, 2007)

O modelo viscosímetro que se usou é da marca Brookfield DV-E, figura 67, com 100 rpm, constituído por elementos rotantes (várias hastes e discos, que têm maior ou menor diâmetro e são escolhidas de acordo com a viscosidade do fluido; quanto maior a viscosidade, menor será o diâmetro do conjunto), que são inseridos num recipiente cilíndrico contendo o fluido do qual se deseja medir a viscosidade.



Figura 67 - Viscosímetro Brookfield DV-E (<http://www.brookfieldengineering.com/>).

c) pH da Solução

O pH pode influenciar todo o sistema da solução, desde sua estabilidade dispersiva, passando pela tensão superficial da gota e também o sistema de cabeça de impressão, que muitas vezes é magnético.

Portanto, o pH da solução deve ser o mais próximo possível da neutralidade (7 – 7,5), para que não haja influência na solução ou no sistema de impressão. Para esta análise usou-se o equipamento MicropH 2000, da empresa Crison.

d) Tensão Superficial da Solução

De acordo com o Neto et al. (2009), as moléculas de um líquido interagem entre si através de forças de coesão (forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio, ligações iônicas). Quando estão no interior do volume de um líquido, a sua força coercitiva é igual a zero, pois as moléculas vizinhas estão distribuídas de forma aproximadamente simétricas em seu redor. Entretanto, as moléculas na superfície do líquido ficam sujeitas às forças das moléculas que estão na camada inferior do líquido. A tensão superficial (γ) é unidade de força que mede a grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento), e a sua medida no sistema internacional é dada por N/m.

A figura 68 demonstra a ação das forças para formar a “membrana” que tende a comprimir o líquido e mantém o formato das gotas em líquidos.

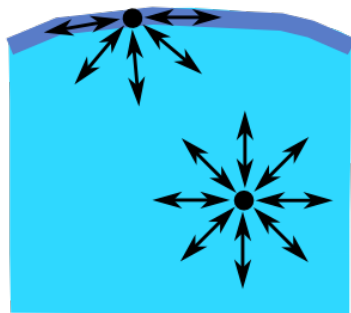


Figura 68 - Representação de forças de coesão em líquidos.

A tensão superficial do líquido da solução é fundamental para formar o desenho de impressão, e permitir que o mesmo não fuja da zona delimitada. Caso a tensão superficial seja muito baixa, as gotas das tintas podem se romper e difundir na imagem, provocando migrações para áreas fora do desenho. Por isso, a tensão superficial deve ser adequada e não pode ser interferida por outros produtos e elementos.

Adamson (1967) apresenta um dos métodos mais utilizados para medir a tensão superficial, o método do peso da gota. Este método utiliza a separação de duas superfícies, analisando as forças necessárias para esta separação. Quando esta força está equilibrada pela massa da porção inferior, a gota desprende-se.

Este procedimento analisa a força necessária para provocar o desprendimento de uma superfície pelo peso da gota, que é igual a força de tensão superficial.

O método consiste em pingar 10 gotas através de uma agulha e pesá-las. Posteriormente aplica-se a fórmula a seguir:

Onde:

Y = tensão superficial

m_t = massa total das gotas

n = número total de gotas

g = gravidade

$f = 0,6$. (Fator de correção, que deve ser aplicado, pois as gotas que se desprendem representam aprox. 60% do volume da massa total do líquido que se desprende).

r = raio do bico da agulha (medido por um micrometro).

$$\gamma = \frac{m_t / n}{f} \frac{g}{2 \pi r}$$

e) Solubilidade dos Pigmentos

No caso das tintas pigmentadas, os pigmentos não possuem solubilidade no meio da solução, assim sendo, a medida desta grandeza não é fundamental, já que a ligação dos pigmentos com as fibras se dá basicamente através de um agente ligante fixador (binder).

f) Afinidade da Tinta com a Fibra

Os pigmentos não têm afinidade com as fibras têxteis, e dependem do ligante para se fixarem aos mesmos. Estes ligantes também auxiliam a fixação das NPs aos têxteis. A fixação dos produtos aos tecidos é uma grandeza determinada pelo ligante na solução.

As tintas pigmentadas que utilizamos para os nossos testes são de procedência comercial, da marca Sublinova. Esta solução já vem preparada para ser aplicada diretamente sobre os tecidos, não necessitando de quaisquer componente extra para estabelecer a afinidade.

g) Resultados

A tabela 12 apresenta os valores referenciais das tintas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 12 - Especificação técnicas da tinta pigmentada Sublinova G7.

Parâmetros físicos	Preto	Ciano	Magenta	Amarelo
pH	7-7.5	7-7.5	7-7.5	7-7.5
Ponto de Ebulição	100	100	100	100
Viscosidade cPs	2.2	1.6	1.6	1.6
Odor	Nenhum	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Tensão superficial	42	46	46	46
Peso específico	1.08	1.05	1.05	1.05
Resistência à luz	3-4*	3-4*	3-4*	3-4*
Tamanho médio das partículas	Filtragem:<0.2 micron			

*Resistência à luz, medido pela relação de escala azul-lã em 3-4, que representa até 2 anos ao ar livre.

Já a tabela 13 apresenta os dados analisados para este trabalho, a fim de comparar e calibrar os equipamentos utilizados neste trabalho.

Esta reúne os testes de pH, viscosidade, tensão superficial, peso específico e tamanho das partículas, para comparar com os valores informados pelo fabricante.

Tabela 13 - Resultados das características físico-químicas das tintas pigmentadas analisadas para o trabalho.

Parâmetros físicos	Preto	Ciano	Magenta	Amarelo
pH	7,28	7,33	7,53	7,39
Viscosidade cPs	2,32	1,80	1,76	1,79
Tensão superficial	47	51	51	51
Peso específico	1.06	1.04	1.04	1.04
Tamanho médio das partículas	Filtragem:<0.2 micron			

Verifica-se que comparativamente aos dados informados pelo fabricante, os resultados de pH estão dentro dos valores fornecidos. Os valores de viscosidade, tensão superficial e peso específico são muito próximos, com diferença máxima em relação a viscosidade verificado no pigmento ciano (12,50%), na tensão superficial no pigmento preto (11,90%) e no peso específico a diferença de apenas de 2% no pigmento preto. Isto informa a compatibilidade entre os dados medidos e valores apresentados pelo fabricante.

6.2.2. Características físico-químicas das partículas funcionalizadoras em solução

Como informado anteriormente, as tintas formam um conjunto de equilíbrio com a impressora digital. Ao adicionarmos quaisquer produtos à mesma é importante manter as características padrão das tintas. Por isso, é necessário conhecer as características físico-químicas das partículas funcionalizadoras, para verificar sua compatibilidade com as tintas e ajustá-las se necessário ao conjunto de impressão.

Primeiramente, objetivávamos utilizar microcápsulas funcionalizadoras juntamente com as tintas, mas diante da primeira análise do tamanho das cápsulas, verificamos a sua inviabilidade pelo motivo que as cabeças de impressão da impressora são indicadas para partículas nanométricas de tamanhos inferiores a 0,2 microns. As partículas de cosmetotêxteis que utilizamos na aplicação de estampa de quadro têm dimensão micrométrica, com tamanhos que chegam a 8 microns. Isso por si só inviabiliza o uso destas microcápsulas diretamente com impressoras digitais, pois entupiriam as cabeças de impressão. Por isso, descartou-se esta possibilidade e passou-se a analisar as nanopartículas para a aplicação juntamente com as tintas pigmentadas para a estampa digital.

As nanopartículas que escolhemos para realizar os testes foram de prata, com efeito antibacteriano e óxido de zinco, com efeito anti UVB.

Usou-se para estes testes uma solução de NPs de prata, com tamanhos das partículas menores que 100nm e as NPs de ZnO menores que 50nm, para evitar o entupimento da cabeça de impressão do equipamento.

O uso das NPs se deu em duas situações: solução sem cor para serem aplicadas aos têxteis sem alterar sua coloração; e adicionadas às tintas, para serem usadas junto com as estampas coloridas.

Para as soluções sem coloração, procurou-se aproximar do padrão das tintas. É importante frisar que deve-se manter as mesmas condições da tinta padrão, pois os equipamentos funcionam dentro de um limite de estabilidade com as tintas.

A seguir apresentam-se as soluções das NPs utilizadas:

a) Soluções com NPs sem coloração

Solução de NPs Ag

Materiais

Reagentes utilizados para preparar a solução:

- Dispersão coloidal de NPs de Ag (empresa Aldrich, 0,02 mg/mL, NPs menores que 100nm, pureza 99,76%, viscosidade de 9-10 cPs, densidade 0.9976 g/ml a 25 °C, citrato de sódio como estabilizador).
- Água desionizada: 1:5.
- CMC (carboximetilcelulose) estabilizador e binder (Magdassi et al., 2003): 0,1 g/L.
- Binder aniônico (Vinyl-acrylic, empresa Atusmic): 1%

Preparação

Primeiramente formou-se a solução usando a dispersão de NPs de Ag e água desionizada na proporção de 1:5 e deixou-se em tratamento no ultrassom durante 25 min. Após isso, foi adicionado o CMC e deixou-se no ultrassom por mais 30 min. Finalmente foi adicionado o ligante e deixou-se por mais 25min em ultrassom, sempre a temperatura ambiente. Foi obtido uma solução homogênea incolor.

Solução de NP ZnO

Materiais

Reagentes utilizados para preparar a solução:

- NPs de ZnO em pó concentrado (grupo Aldrich, NPs menores que 50nm, pureza 97%): 0,002 g/mL;
- Água desionizada:
- Etileno glicol (Aldrich, para ajustar a viscosidade): 15%;
- Polietileno Glicol (PEG): 4% (estabilizante, evita que haja aglomeração das NPs do Zinco), (Liufu et al., 2004)
- Binder aniônico (Vinyl-acrylic, empresa Atusmic): 1%

Preparação

Primeiramente formou-se a solução usando água desionizada e etileno glicol e deixou-se em tratamento no ultrassom durante 25 minutos à temperatura ambiente. Após isso, foram adicionados o PEG e o Vinil Acrílico e deixou-se no ultrassom por mais 15 min. Finalmente as NPs de ZnO em pó foram adicionadas ao banho e deixou-se mais 45 minutos. Foi obtido uma solução homogênea turva (levemente esbranquiçada). Estas proporções foram determinadas baseadas nos trabalhos de Shen et al. (2014), Zhang et al. (2011), Chakvattanatham et al. (2010) e Hung e Whang (2005).

Análises físico-químicas aplicadas as soluções de NPs de Ag e ZnO

Aplicaram-se testes para verificar as condições físico-químicas destas soluções, para verificar sua viabilidade de uso junto com o equipamento de estampa digital. Os fatores analisados foram os mais críticos para o bom funcionamento do sistema de impressão.

A tabela 14 apresenta os valores dos testes, e a sua comparação com o valor padrão da tinta.

Tabela 14 - Características físico-químicas das soluções comparativamente as tintas pigmentadas.

Parâmetros físicos-químicos	Tinta pigmentada (padrão)	Solução Ag (0,02 mg/mL)	Solução de ZnO (0,002 g/mL)
pH	7,53	6,67	7,92
Viscosidade cPs	1,76	1,74	1,77
Tensão superficial	51	52	53
Peso específico	1.04	1,04	1,03
Tamanho médio das partículas	≤ 200 nm	≤ 100 nm	≤ 50 nm

O fator dimensão das NPs é compatível com a solução das tintas pigmentadas e com o sistema de impressão, pois os seus tamanhos são menores que 200nm. O pH apresenta uma diferença pequena em relação ao padrão, mas que pode ser ajustada com base e o ácido

fraco, para ficar entre 7-7,5. Agora os fatores de viscosidade, tensão superficial e peso específico não apresenta diferenças significativas ao padrão tinta. Isto indica que ao usar estas soluções, do ponto físico-químico provavelmente não haverá problemas.

b) Solução de NPs com coloração

Aqui formaram-se as soluções pela adição de NPs diretamente a tinta pigmentada, procurando manter as características físico-químicas desta solução perante o sistema de impressão.

A seguir apresenta-se a formulação das tintas com adição de NPs.

Solução de tinta+NP Ag

Materiais

Reagentes utilizados para preparar a solução:

- Tinta pigmentada;
- Solução de NPs de Ag (grupo Aldrich, NPs menores que 100nm, pureza 99,76%, 0,02mg/mL);
- CMC (carboximetilcelulose) - 0,1 g/L (estabilizador da solução para evitar agregação).

Preparação

Adicionou-se o CMC a tinta pigmentada e deixou-se em tratamento no ultrassom durante 15 minutos à temperatura ambiente. Após isso, foi adicionado solução das NPs de Ag, em várias proporções (20g/L, 50g/L e 80g/L) e deixou-se mais 30 minutos no ultrassom. Obteve-se uma solução homogênea, com a coloração igual a original.

Análise da solução tinta + NPs de Ag

A tabela 15 apresenta as informações das soluções de tintas com NPs de Ag adicionadas às mesmas em diferentes concentrações. Os valores escolhidos para teste foram concentrações de 20g/L, 50g/L e 80g/L. As características analisadas foram as mesmas das tintas para todo o conjunto de amostras.

Tabela 15 - Resultados das análises físico-químicas das soluções com NPs de Ag em diferentes concentrações.

Parâmetros físicos-químicos	Tinta pigmentada sem NPs	Tinta com NPs 20g/L	Tinta com NPs 50g/L	Tinta com NPs 80g/L
pH	7,53	6,46	6,34	6,28
Viscosidade cPs	1,76	1,74	1,71	1,68
Tensão superficial	51	50	48	46
Peso específico	1.04	1,04	1,04	1,04

Percebe-se que o pH ideal (7 – 7.5) se altera, assim é necessário ajustar com uma base fraca; a viscosidade e a tensão superficial não apresentam diferença significativa e o peso específico não foi alterado.

Realizou-se também, após ajuste do pH, a análise da estabilidade deste na solução ao passar do tempo, pois este fator é primordial para a estabilidade geral do sistema. As tabelas 16 e 17 apresentam os dados da solução no tempo zero, quando a solução foi formada, e 2, 8, 48 e 72 horas depois, em soluções de 80g/L e 50g/L respectivamente.

Tabela 16 - Análise dinâmica solução tinta e NPs de Ag à 80g/L.

Parâmetros químicos	Tinta com NPs 80g/L				
Tempo de ação	0 horas	2 h	8 horas	48 horas	72 horas
pH	7,33	7,28	7,28	7,28	7,28

Tabela 17 - Análise dinâmica solução tinta e NPs de Ag à 50 g/L.

Parâmetros químicos	Tinta com NPs 50g/L				
Tempo de ação	0 h	2 h	8 horas	48 horas	72 horas
pH	7,44	7,34	7,34	7,34	7,34

Por estas informações, pode-se observar que há uma leve redução dos valores de pH na segunda hora após formação da solução. Estes valores se estabilizam a partir da segunda hora, indicando que a solução se estabiliza e mantém as suas características por mais de 48 horas.

Solução de tinta+Np ZnO

Materiais

Reagentes utilizados para preparar a solução:

- Tinta pigmentada;
- NPs de ZnO em pó concentrado (grupo Aldrich, NPs menores que 50nm, pureza 99,76%, 0,002 g/mL);
- Polietileno Glicol (PEG): 2% (estabilizante, evita que haja aglomeração das NPs do Zinco), (Liufu et al., 2004)
- Binder aniônico (Vinyl-acrylic, empresa Atusmic): 1%

Preparação

Adicionou-se o PEG e o Binder à tinta pigmentada e deixou-se em tratamento no ultrassom durante 30 minutos à temperatura ambiente. Após isso, foi adicionado as NPs de ZnO e deixou-se mais 45 minutos no ultrassom. Semelhante a solução tinta com NPs de Ag, a solução é homogênea, com a coloração semelhante a original da solução da tinta.

Análise da solução tinta + NPs de ZnO

A tabela 18 apresenta os resultados dos testes das soluções de tintas com adição de NPs de ZnO. Os parâmetros verificados foram pH, viscosidade, tensão superficial e peso específico da solução.

Tabela 18 - Resultados análise físico-química da solução tinta com NPs de ZnO.

Parâmetros físicos-químicos	Tinta pigmentada sem NPs	Tinta com NPs Zinco na concentração de 0,002 g/mL
pH	7,53	7,46
Viscosidade cPs	1,76	1,78
Tensão superficial	51	53
Peso específico	1.04	1,06

Percebe-se que não houve alterações significativas com relação a estes fatores críticos, quando as NPs de ZnO foram adicionadas às tintas, indicando que não há necessidade de ajustes. Esta nova solução do ponto de vista físico-químico apresenta boa condição de ser utilizada na aplicação pelo sistema de impressão digital.

6.2.3. Procedimento experimental para impressão digital têxtil com NPs

a) Equipamentos

Os testes utilizaram a impressora digital da marca Epson 4880 adaptada para a impressão têxtil. Esta impressora é usada para o desenvolvimento de amostras e peças pilotos; uso em laboratórios para o desenvolvimento de novos métodos de aplicação; testes de novas tintas, etc.

A figura 69 apresenta o modelo da impressora utilizada neste trabalho.



Figura 69 - Impressora Epson 4880.

Para a impressão neste equipamento, é necessário ter um software específico – NeoRip - interligado a impressora. Este software permite a incorporação de vários formatos de imagens e o ajuste para a impressão.

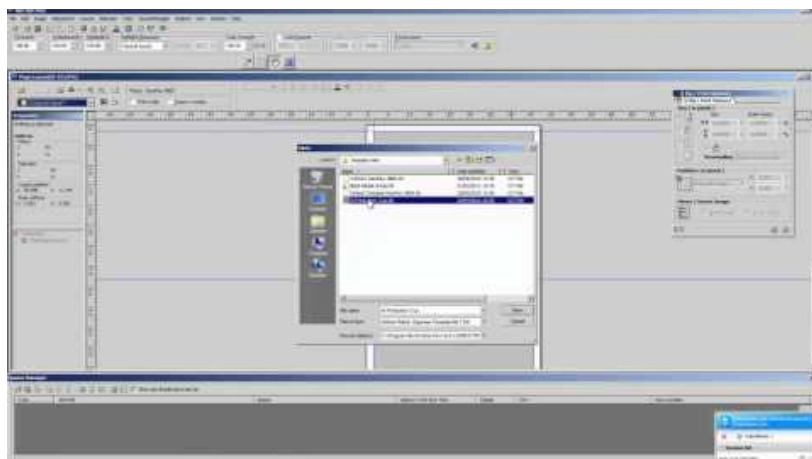


Figura 70 - Software NeoRip.

A impressão digital elimina processos de preparação, como ocorre na estampa convencional; sua aplicação dá-se diretamente sobre o têxtil. Para a aplicação de pigmentos, como não há afinidade destes com as fibras, não é necessário o uso de tratamentos prévios, pois os mesmos se depositam na superfície dos têxteis, tendo a sua interação por meio de ligantes.

A aplicação da impressão é relativamente simples, desde que as condições de estabilidade física-química-mecânica do equipamento em conjunto com a solução de tinta sejam adequadas.

Coloca-se a amostra que será estampada no equipamento, forma-se o desenho no computador através do software e imprime-se. O sistema começa imediatamente a impressão sobre a amostra. Após imprimir, é necessário secar a amostra, podendo ser em mesa de cura/secagem, flash dryer ou ramula.

As amostras tratadas foram curadas em flash dryer por 20 segundos à 90°C.

b) Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados: substrato têxtil, solução de tintas com NPs de Ag e ZnO e soluções de NPs de Ag e ZnO sem coloração.

Substrato Têxtil – foram utilizadas amostras semelhantes ao dos testes com microcápsulas de cosmetotêxteis aplicadas por estampa convencional, citadas anteriormente (tecido plano misto, de algodão e poliéster 50/50, estrutura em tela, gramatura de 114,70 g/m², densidade de 16 fios/cm no urdume e 14 fios/cm na trama, titulação de 20 tex tanto no fio do urdume quanto da trama).

Soluções - As soluções de tinta, tinta com NPs de Ag e ZnO, e soluções puras incolores de NPs de Ag e ZnO são as indicadas anteriormente neste trabalho.

c) Tratamento Plasmático

Aplicou-se tratamento plasmático em algumas amostras. Foi o mesmo aplicado para as amostras de estampagem convencional com microcápsulas, ou seja, dosagem de 1600 W.min/m², o que resultou um resultado de 17,4° no teste de ângulo de contato, que foi considerado o ideal para o tratamento. A impressão sobre amostras tratadas com plasma tem o objetivo de verificar se há melhoria dos resultados com relação a fatores como: aplicabilidade, economicidade e durabilidade.

d) Procedimento para estampa

A aplicação da solução de NPs de Ag e ZnO, com e sem coloração, sobre as amostras têxteis foi realizada pelos seguintes métodos:

1. Adição das soluções aos cartuchos de impressão do equipamento, de forma independente para cada teste, e impressão nas amostras. Foram impressas 5 amostras em tecidos não tratados com plasma, e outras 5 com tecidos tratados com plasma;
2. Secagem em flash durante 20 segundos à 90°C;
3. Testes de solidez à lavagem;
4. Análises:
 - Coeficiente de atrito;
 - Espectroscopia de refletância;
 - Espectroscopia por infravermelho transformada de Fourier (FTIR);
 - Microscopia de escaneamento eletrônico por contraste atômico (SEM, A+B);
 - Microscopia de escaneamento eletrônico - análise topográfica (SEM, SE);
 - Microscopia de transmissão eletrônica de baixo vácuo (TEM, LVD);
 - Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS);
 - Fator de proteção Ultravioleta (UPF) para amostras tratadas com NPs de ZnO;
 - Proteção antimicrobiana para amostras tratadas com NPs de Ag.

e) Teste De Solidez

A durabilidade das NPs junto aos têxteis é um fator de grande importância, pois esta durabilidade determinará o tempo de vida útil da efetividade do acabamento. O objetivo do tratamento com as NPs é que se mantenha o maior tempo possível, mantendo sua ação eficazmente.

Um dos principais testes de permanência e durabilidade das NPs aos têxteis são os testes de solidez à lavagem.

Procedimento

As amostras foram testadas durante 5, 10 e 20 ciclos de lavagem, sendo de 30 min a 60°C cada ciclo, e uma solução de detergente ECE com uma concentração de 4 g/L, em acordo com a norma ISO 105-C06 C1S. Após os testes, as amostras foram lavadas com água corrente a temperatura ambiente e secas a 90°C durante 20min em estufa.

6.2.4. Resultados

a) Análise do coeficiente de atrito

A análise sensorial de um têxtil envolve complexos parâmetros e está relacionada com várias propriedades como flexibilidade, compressibilidade, elasticidade, resiliência, densidade, rugosidade, maciez e características térmicas. (Kayseri et al., 2012).

Segundo Bishop (1996) e Grinevičiūtė et al. (2005), as propriedades mais influentes no toque dos têxteis, em grau percentual de relevância são: maciez (28%), suavidade (22%), rigidez (8%), rugosidade (7%), espessura (5%) e peso (5%). Propriedades como calor, dureza, elasticidade e caimento, tem menor influência e representam juntas os 25% residuais.

Em produtos têxteis vários fatores influem nas características do toque dos têxteis, os principais são as características das fibras (o tipo de fibra ex.: algodão, poliéster, etc.), dos fios (titulagem, filamento contínuo, texturizado, etc.), dos tecidos (estrutura, densidade, espessura, etc.) e dos acabamentos finais (tingimentos, estampagem, fixação, etc.).

O toque, apesar de ser uma sensação que envolve a subjetividade, apresenta características comuns que podem ser determinadas através de um teste de coeficiente de atrito.

Este teste objetiva analisar se os tratamentos aplicados ao tecido provocam alteração na superfície do mesmo e modificam a sensação de atrito com a pele.

A maioria dos têxteis são usados próximos a pele (vestuário, artigos de decoração, móveis, estofados de veículos, etc.), provocando recorrentemente o contato físico (Gupta e Mogahazy, 1991), por isso analisar as sensações de atrito entre pele e tecidos é fundamental, é uma característica do conforto. O atrito é um dos primeiros sentimentos, e portanto, o coeficiente de atrito é um parâmetro importante. (Lima et al., 2006)

Obviamente a sensação é algo muito próprio de cada pessoa, sendo uma característica subjetiva, sendo que para uns uma superfície de contato pode causar maior desconforto que a outros. Mas há padrões característicos que, mesmo que em valores diferentes, são percebidos por todos. Por exemplo, dificilmente uma pessoa não vai perceber, em condições

normais, a diferença entre uma superfície plana e uma rugosa, mesmo que a rugosidade seja muito baixa. O mesmo ocorre para aspereza e outros fatores sensitivos. (Fernandes, 2010).

Como os tecidos aplicados em vestuário já estão largamente sendo usados, é possível saber quais são mais unânimes do ponto de vista de conforto tátil. Agora, quando se aplica um acabamento a superfície de um tecido, é importante medir-se o coeficiente de atrito, e posteriormente fazer-se testes físicos em indivíduos a fim de ter-se um parâmetro para determinar seu o aspeto de conforto tátil.

Neste aspeto, a análise que se realizou foi verificar o quanto os acabamentos com NPs alteram o coeficiente de atrito do tecido. Quanto menor alteração melhor, pois mantem-se as características táteis de conforto iniciais.

Utilizou-se para este teste o Frictorq. É um equipamento de laboratório de controlo de qualidade, patenteado na Universidade do Minho, usado para medir o coeficiente de atrito de superfícies 2D de tecidos, não-tecidos e papéis.

Seu princípio de funcionamento baseia-se no movimento rotativo de um sensor em forma de anel de atrito com uma superfície plana, como mostrado na figura 71, que é colocado sobre a superfície da amostra, com pressão de 3,5 kPa e depois girado por aproximadamente 90° para medir o atrito da superfície, com velocidade angular constante – 1,5mm/s. (Lima, et al., 2006).



Figura 71 – Frictorq, equipamento laboratorial para medir coeficiente atrito em têxteis.

Procedimento

Cortaram-se amostras em formato circular com área de 10cm^2 , que foram submetidas ao teste. O teste foi feito colocando-se o sensor sobre cada amostra a ser testada, o qual girou 90° e forneceu a medida dos valores.

As tabelas 19 e 20 abaixo representam os valores do coeficiente de atrito em diferentes amostras.

Tabela 19 - Medidas comparativas de coeficiente de atrito em amostras tratadas com solução de NPs sem corante.

	Ac	It	Ac Ag	Ac ZnO
M máx.	$0,1833 \pm 0,035$	$0,2003 \pm 0,041$	$0,1897 \pm 0,029$	$0,2007 \pm 0,034$
M kinetic	$0,1587 \pm 0,0442$	$0,1676 \pm 0,038$	$0,1602 \pm 0,037$	$0,1680 \pm 0,042$

Ac: Controle (amostras sem tratamento); It: amostras com impressão a tinta normal; Ac Ag: amostras impressas com solução de NPs de Ag sem coloração; Ac Zinco: amostras impressas com solução de NPs de ZnO sem coloração; Cat (média do coeficiente de atrito e desvio padrão \pm SD ($n = 5$)).

Tabela 20 - Medidas comparativas de coeficiente de atrito em amostras tratadas com solução de tintas+NPs.

	Ac	It	Ac Ag+cor	Ac ZnO+cor
M máx.	$0,1833 \pm 0,035$	$0,2003 \pm 0,041$	$0,2011 \pm 0,035$	$0,2032 \pm 0,044$
M kinetic	$0,1587 \pm 0,042$	$0,1676 \pm 0,038$	$0,1687 \pm 0,028$	$0,1695 \pm 0,051$

Ac: Controle (amostras sem tratamento); It: amostras com impressão a tinta normal; Ac Ag+cor: amostras impressas com solução de NPs de Ag com coloração; Ac ZnO+cor: amostras impressas com solução de NPs de Zinco com coloração; Cat (média do coeficiente de atrito e desvio padrão \pm SD ($n = 5$)).

Com base nos resultados obtidos e análise estatística, é possível chegar-se às seguintes conclusões:

- Estes acabamentos provocaram uma mudança no coeficiente de atrito (mesmo que mínimo), em relação à amostra padrão original.
- Os valores de aplicação de acabamento com a solução de NPs sem tinta, apresentaram valores de coeficiente de atrito muito próximos do tecido padrão, e menores que o do acabamento com a tinta e da solução de tinta+NPs, o que já era esperado.
- A relação entre atrito das amostras estampadas com tinta comum e com tinta+NPs são muito próximas, indicando que a aplicação de NPs não altera o atrito do acabamento. Isto também é verificado no tratamento com solução sem tinta.
- Comparativamente o acabamento com a solução de ZnO e Ag, percebe-se que as amostras tratadas com o primeiro apresentam maior coeficiente de atrito, isso deve-se em função da maior concentração de Zinco na solução comparada com a concentração de Ag. Mas é importante frisar que a diferença é pequena, já que a concentração na

solução de NPs de ZnO (0,002 g/mL) em relação as NPs Ag em solução (0,02 mg/mL) é bem maior.

b) Espectroscopia de Refletância

Cor é a impressão que a luz refletida pelos corpos produz nos olhos. A tonalidade é o atributo da percepção visual onde uma cor é percebida.

Como a percepção da cor é influenciada diretamente pelo ambiente onde está inserida e também pelo observador, os testes de tonalidade devem ser realizados através de equipamentos que fornecem condições ideais para determinar a tonalidade das cores com precisão. Os corantes e pigmentos apresentam grande variação na gama de cores, e uma mínima alteração nas misturas das cores primárias alteram as tonalidades das cores formadas, criando infinitas possibilidades de tons.

O Espectrofotômetro é um instrumento de análise capaz de medir e comparar a quantidade de luz (radiação eletromagnética) absorvida, transmitida ou refletida em uma amostra, conseguindo determinar com precisão as tonalidades das cores de diferentes tipos de amostras.

Os testes foram feitos com um Espectrofotômetro de Reflexão, da marca Datacolor SF 600 PLUS CT, monocromático, com uma gama espectral de 360nm a 700nm, precisão de $\pm 0,03\text{nm}$ e repetibilidade de $\pm 0,05\text{nm}$.

Este teste tem a função de verificar se as amostras impressas com tintas pigmentadas com NPs mantêm a mesma faixa de tonalidade de amostras impressas com tintas pigmentadas originais, sem NPs. A preocupação com isto decorre do fato de ao adicionarmos soluções de NPs possa alterar, mesmo que minimamente, a solução das tintas pigmentadas, e é importante analisar se ocorrerá algum tipo de alteração no tom das tintas.

As análises usadas foram baseadas na equação que melhor corresponde às características do olho humano. As coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*) e a força colorística das amostras em estudo foram determinadas com o iluminante D65 e com observador 10° , cuja distribuição de energia constitui uma boa aproximação da luz média diurna, desde o nascer ao pôr-do-sol, com um céu limpo ou nublado e a diferentes latitudes (Gonçalves, 2012).

A força colorística foi calculada de acordo com a equação de Kubelka-Munk (K/S) definida como:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Onde:

F = Função de Kubelka-Munk

R = Reflectância em cada comprimento de onda.

K = Coeficiente de absorção da luz por unidade de comprimento

S = coeficiente de espalhamento da luz por unidade de comprimento

É importante que todos os parâmetros que de alguma forma possam influenciar na análise devem ser cuidadosamente controlados, para se ter uma avaliação colorimétrica de alta qualidade. Portanto, deve-se padronizar as condições da amostra, do ambiente e do instrumento a ser utilizado (Oliveira, 2009).

Procedimento

Calibração: Antes de se iniciarem as medições foram realizadas as calibrações do espectrofotômetro com os padrões preto e branco respectivamente.

Número de pontos a serem medidos: A medição de cada amostra foi realizada em cinco pontos em diferentes posições de cada amostra.

Abertura de medição: 6.6 mm.

Preparação da amostra: Antes de iniciar as medições das amostras, estas foram passadas com ferro elétrico com o intuito de as deixar livres de todo amarrotamento, e climatizadas por um período de 12 horas.

Realizaram-se testes à tonalidade das cores nas seguintes amostras - todas pré-acabadas com branco ótico:

- Tratadas com soluções de NPs de Ag, NPs de ZnO, tinta+NPs de Ag e tinta+NPs de ZnO, todas aplicadas por impressão digital.

Em seguida, comparou-se com as amostras originais: a) amostra de controlo sem tratamento; b) amostra de controlo com impressão somente a tinta.

i. Análises de amostras tratadas com solução de NPs sem coloração

A finalidade desta análise é verificar se a aplicação das soluções de NPs de Ag e ZnO sem coloração provoca alguma alteração na tonalidade das amostras testadas.

As tabelas 21 e 22 apresentam respetivamente as coordenadas da cor e a diferença CIELab de amostras tratadas com NPs.

Tabela 21 – Coordenadas da cor de amostras com e sem NPs.

Amostra	L (Luminosidade)	A	b
Sem NPs padrão (sem tratamento)	91.93	2.95	- 1.94
Com NPs Ag	91.18	2.83	- 1.47
Com NPs ZnO	91.88	3.06	- 1.03

Tabela 22 – Diferença CIELab entre amostras com e sem NPs.

	DL	Da	Db	
Partida - Ag	-0.75	-0.12	0.47	A partida está mais escura, menos vermelha, menos azul.
Partida - ZnO	-0.05	-0.11	0.91	A partida está mais escura, menos azul.

Verificam-se que todas as diferenças CIELab encontram-se abaixo de 1,0 em módulo, e de acordo com a equação de diferença total da cor (ΔE), estas diferenças não são perceptíveis ao olho humano, indicando que o tratamento pode ser aplicado sem preocupação com alterações colorísticas.

$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$	<p>Onde:</p> <p>ΔE = Diferença total da cor.</p> <p>ΔL = Diferença da luminosidade</p> <p>Δa = diferença faixa vermelho-verde</p> <p>Δb = diferença faixa amarelo-azul</p>
--	--

ii. Análises de amostras tratadas com solução de NPs com coloração

A análise aqui objetiva verificar a aplicação de NPs de Ag e ZnO com coloração diante das seguintes situações:

- Verificar se há diferença entre amostras impressas apenas com tinta, e impressas com tinta+NPs;
- Verificar se há diferenças entre as tonalidades após testes solidez a lavagem;
- Verificar se há diferença entre amostras tratadas e não tratadas com plasma.

As tabelas 23 a 25 apresentam os resultados comparativos das coordenadas de cor das amostras impressas somente com tinta e com solução de tintas mais NPs.

Tabela 23 - Coordenadas da cor de amostras padrão (impressa apenas com tinta).

Amostra	L (Luminosidade)	A	b
Ciano padrão	53.53	- 15.27	- 35.89
Amarelo padrão	85.22	3.86	80.78
Verde padrão	39.56	- 8.23	4.07

Tabela 24 - Coordenadas da cor de amostras impressas com tinta+NPs Ag.

Amostra	L (Luminosidade)	a	B
Ciano padrão	54.08	- 13.89	- 34.64
Amarelo padrão	86.15	3.34	82.02
Verde padrão	41.53	- 7.96	3.85

Tabela 25 - Coordenadas da cor de amostras impressas com tinta+NPs ZnO.

Amostra	L (Luminosidade)	a	b
Ciano padrão	53.92	- 14.66	- 35.42
Amarelo padrão	86.30	2.79	79.95
Verde padrão	40.26	- 8.54	3.93

Diferença CIELab

Padrão: Amostras padrão.

Partida: Amostras impressas com solução tinta+NPs Ag.

Tabela 26 - Diferença CIELab entre amostras padrão e com aplicação de NPs de Ag com coloração.

	DL	Da	Db	
Ciano	0.55	0.62	0.25	A partida está mais clara, menos verde, menos azul.
Amarelo	0.93	- 0.52	1.24	A partida está mais clara, menos vermelha, mais amarela.
Verde	1.97	-0.31	-0.14	A partida está mais clara, mais verde, menos amarela.

Diferença CIELab

Padrão: Amostras padrão (impressa somente com tinta).

Partida: Amostras impressas com solução tinta+NPs ZnO.

Tabela 27 - Diferença CIELab entre amostras padrão e com aplicação de NPs de ZnO com coloração.

	DL	Da	Db	
Ciano	0.39	1.38	0.47	A partida está mais clara, menos verde, menos azul.
Amarelo	1.08	- 1.07	-0.83	A partida está mais clara, menos vermelha, menos amarela.
Verde	0.70	0.27	-0.22	A partida está mais clara, menos verde, menos amarela.

Os valores demonstram que as aplicações de NPs, tanto de Ag quanto de ZnO não alteram significativamente a coloração das tintas, e não provocam qualquer diferença significativa de tonalidade nas mesmas.

iii. Análise após teste de solidez a lavagem

Analisou-se também as tonalidades das amostras após teste de solidez à lavagem (5x). As tabelas 28 e 29 apresentam os valores de amostras sem tratamento plasmático.

Tabela 28 - Coordenadas da cor de amostras sem lavagem.

Amostra	L (Luminosidade)	a	b
Ciano padrão	53.92	- 14.66	- 35.42
Amarelo padrão	84.30	2.79	79.95
Verde padrão	40.26	- 8.54	3.93

Tabela 29 - Coordenadas da cor de amostras com teste solidez a lavagem – sem plasma (5x).

Amostra	L (Luminosidade)	a	b
Ciano	60.82	- 12.93	- 29.86
Amarelo	85.92	- 0.62	59.04
Verde	44.26	- 7.03	1.82

Diferença CIELab

Padrão: Amostras padrão (com NPs sem lavagem).

Partida: Amostras 5x lavagens (Com NPs sem plasma).

Tabela 30 - Diferença CIELab entre amostras padrão (com NPs) e após 5 lavagens.

	DL	Da	Db	
Ciano	6.903	1.734	5.552	A partida está mais clara, menos verde, menos azul.
Amarelo	1.620	- 3.411	- 20.908	A partida está mais clara, menos vermelha, menos amarela.
Verde	3.997	1.513	- 2.110	A partida está mais clara, menos verde, menos amarela.

iv. Amostras com tratamento plasmático

As tabelas 31 e 32 apresentam os resultados das análises de coordenadas de cor em amostras tratadas com plasma com e sem teste de solidez à lavagem.

Tabela 31 - Coordenadas da cor de amostras com NPs, com tratamento plasmático, sem teste solidez à lavagem.

Amostra	L (Luminosidade)	a	b
Ciano padrão	55.84	- 13.45	- 37.23
Amarelo padrão	83.55	2.86	77.82
Verde padrão	42.38	- 8.34	4.02

Tabela 32 - Coordenadas da cor de amostras com NPs, com tratamento plasmático, com teste de solidez a lavagem (5x):

Amostra	L (Luminosidade)	a	b
Ciano padrão	57.72	-11,08	- 35.42
Amarelo padrão	85.80	2.79	75.69
Verde padrão	44.40	- 8.14	3.93

Diferença CIELab

Padrão: Amostras padrão (sem teste de solidez à lavagem).

Partida: Amostras 5x (com tratamento plasmático e submetido a 5 lavagens).

Tabela 33 - Diferença CIELab entre amostras padrão (com NPs) e após 5 lavagens (ambas pré-tratadas com plasma).

	DL	Da	Db	
Ciano	1.92	1.79	1.81	A partida está mais clara, menos verde, menos azul.
Amarelo	0,75	- 0,07	-2.13	A partida está mais clara, menos vermelha, menos amarela.
Verde	2.12	0.20	-0.09	A partida está mais clara, menos verde, menos amarela.

Pelos resultados, percebe-se que a aplicação plasmática auxilia na fixação e permanência da tinta ao têxtil, apresentando claramente maior solidez à lavagem comparativamente com amostras sem tratamento plasmático. Como as NPs estão ligadas às tintas, a maior solidez desta faz com que as NPs também fiquem mais fixadas ao substrato têxtil.

c) Espectroscopia por Infravermelho transformada de Fourier (FTIR)

Realizaram-se testes de FTIR nas amostras tratadas com NPs de Ag e Zinco, a fim de verificar a presença destas nas amostras. O gráfico 3 a seguir apresenta os respectivos resultados desta análise.

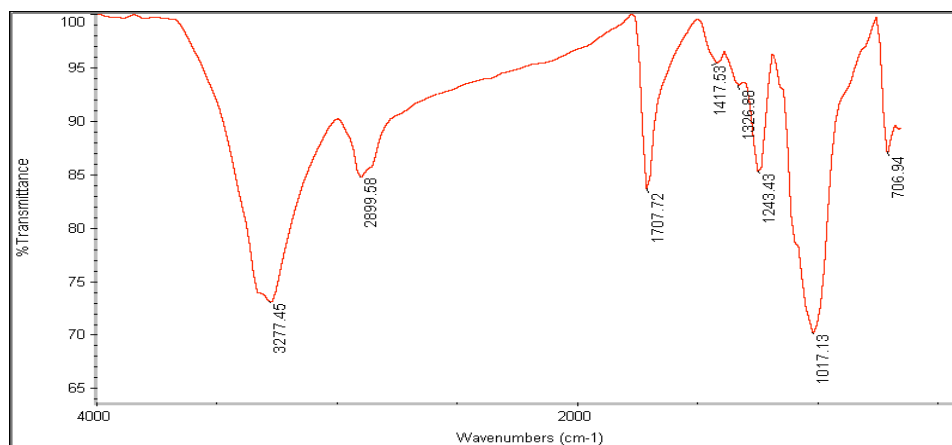


Gráfico 3 - FTIR amostra tratada com NPs de Ag.

Através deste método não foi possível analisar a presença de NPs de Ag e ZnO nas amostras, pois o equipamento mede ondas com comprimento somente até 700nm, e tanto o Ag (616nm) quanto o Zinco (472nm) têm comprimento de ondas inferiores a este valor, não sendo possível avaliar por este tipo de análise.

d) Microscopia de escaneamento eletrônico por contraste atômico (A + B)

As figuras a seguir apresentam as imagens das amostras têxteis submetidas a impressão com solução contendo NPs de Ag e ZnO.

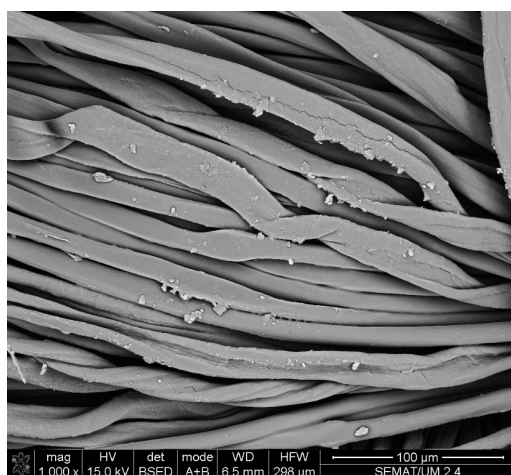


Figura 72 – Detalhes da impressão com solução de tinta +NPs prata (imagem ampliada 1000x).

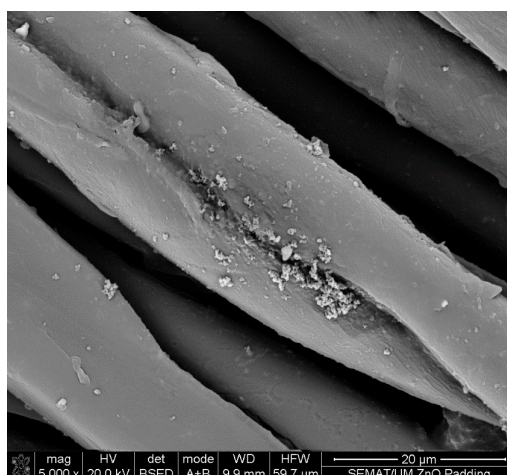


Figura 73 – Detalhes da impressão com NPs ZnO (imagem ampliada 5000x).

Na figura 72 vêem-se os detalhes de NPs de Ag depositadas sobre a amostra após impressão, representadas pelos pontos mais claros na imagem. O mesmo ocorre na figura 73 onde se vê as NPs de ZnO.

e) Microscopia de escaneamento eletrônico - análise topográfica (SE)

Realizou-se também a análise topográfica por SEM, verificadas nas imagens a seguir. As figs. 74 e 75 apresentam NPs de Ag sobre amostras em ampliações diferentes.

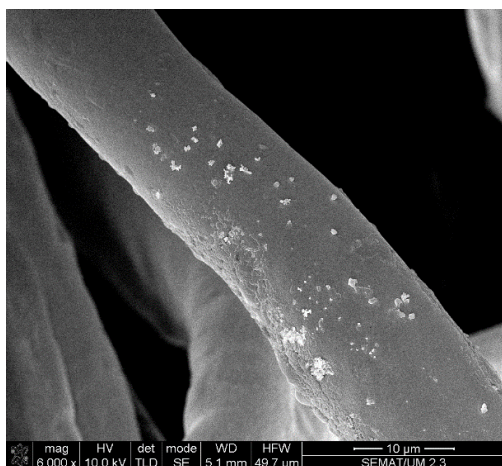


Figura 74 - Detalhes de NPs de Ag impressas sobre amostra (ampliação de 6000x).

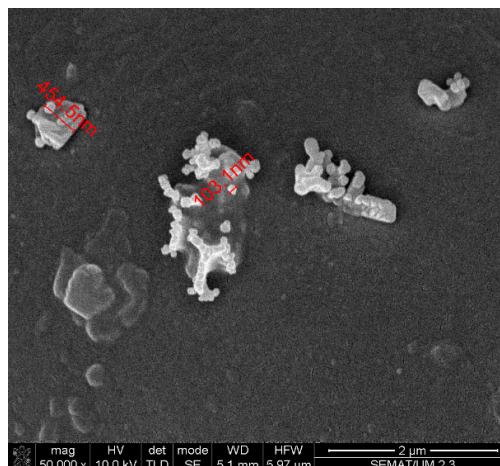


Figura 75 - Detalhes NPs prata impressas sobre amostra (ampliação de 50000x).

É possível verificar as NPs que são os pontos mais claros sobre as fibras. Isto indica que as NPs foram injetadas pelo sistema de impressão e aderiram às fibras dos tecidos com sucesso.

A seguir, as figs. 76 e 77 apresentam a análise topográfica de amostras impressas digitalmente com aplicação de NPs de ZnO.

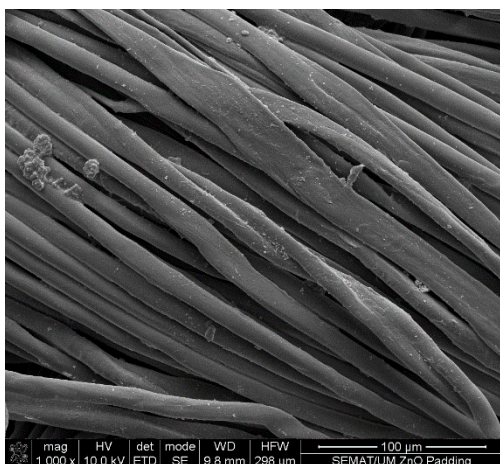


Figura 76 - Detalhes NPs ZnO impressas (ampliação de 1000x).

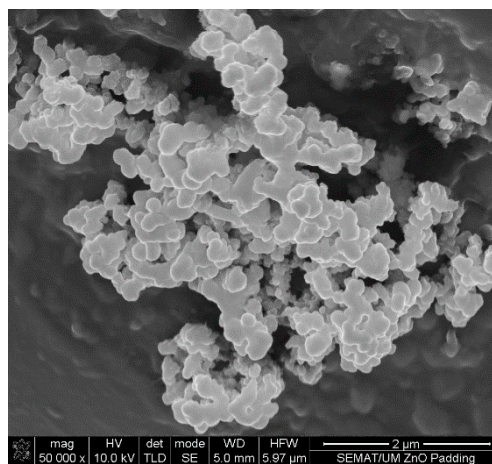


Figura 77 - Detalhes NPs ZnO impressas (ampliação de 50000x).

Como nas amostras adicionadas com NPs de prata, também aqui se percebe a presença de NPs de ZnO em destaque.

f) Microscopia de transmissão eletrônica de baixo vácuo (LVD)

Realizou-se a análise da solução de ZnO, para avaliação de sua dispersão e comparação com as NPs depositadas nas amostras.

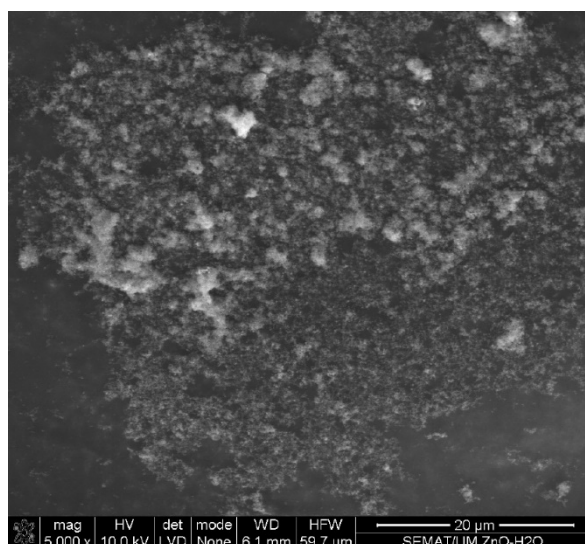


Figura 78 - Microscopia LVD em solução de NPs de ZnO.

Percebe-se na dispersão das NPs que algumas regiões apresentam maior concentração que outras, mas isso não provocou problemas na impressão digital, indicando que o uso do CMC auxiliou à dispersão e na aplicação das NPs sobre o tecido. Outra consideração é a semelhança visual comparativa entre as amostras em solução e sobre o tecido, verificado na figura 76.

g) Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

Também se verificaram as quantidades relativas das NPs de Ag e ZnO presentes nas amostras após impressão.

O gráfico 4 representa a análise das amostras com NPs de Ag.

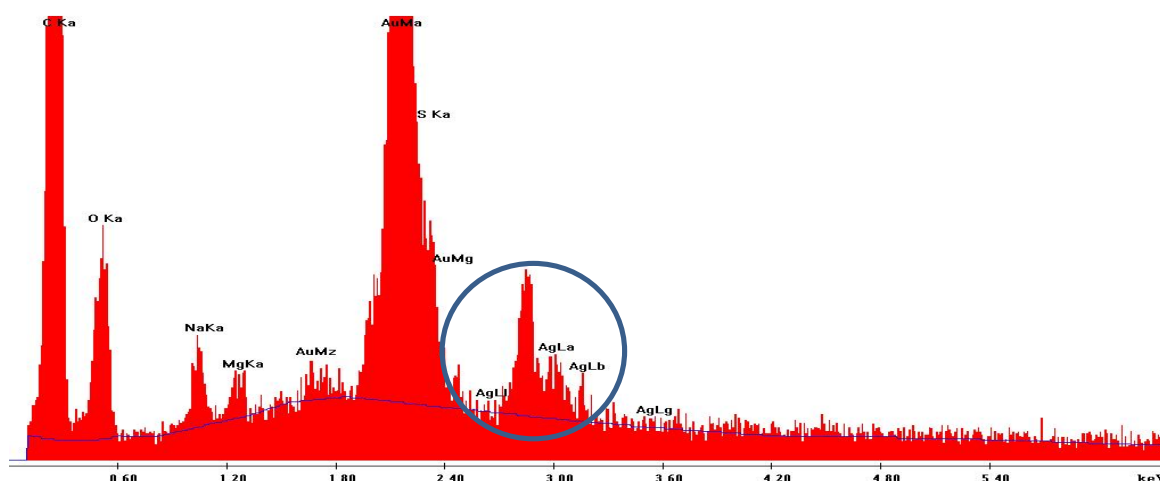


Gráfico 4 - Análise EDS amostra com tratamento com NPs de Ag por impressão digital.

É possível verificar a presença de Ag neste gráfico, representado pelos picos destacados em destaque circundado..

A tabela 34 representa quantitativamente a presença de Ag na amostra em uma profundidade de 0,5mm.

Tabela 34 - Quantificação de elementos da amostra. EDAX ZAF Quantification (Standardless).

Elem.	CK	OK	NaK	MgK	SK	AgL	Total
Wt%	67.63	16.61	2.49	1.12	5.46	6.71	100.00

Pode-se perceber a representatividade de 6,71% de Ag na amostra analisada, indicando a adesão de NPs de Ag pelo método de impressão digital.

O gráfico 5 apresenta a análise EDS em amostras tratadas com NPs de ZnO.

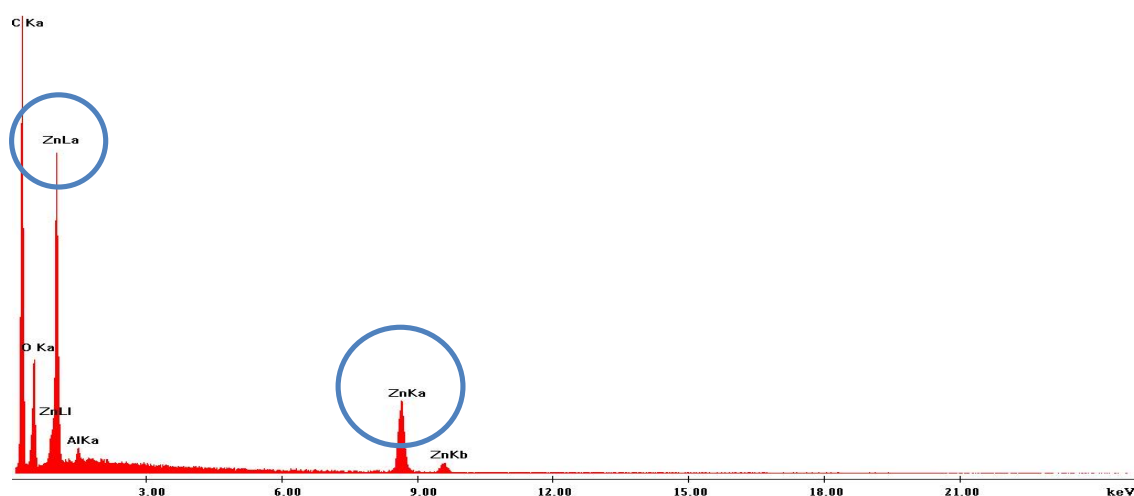


Gráfico 5 - Análise EDS amostra com tratamento com NPs de ZnO por impressão digital.

Ao analisar-se a amostra impressa com NPs de ZnO, verificam-se picos característicos da presença de Zinco, indicando a sua boa solidez por impressão digital.

A tabela 35 representa quantitativamente a presença de ZnO na amostra.

Tabela 35 – Quantificação de elementos da amostra. EDAX ZAF Quantification (Standardless).

Elem	CK	OK	ZnK	Total
Wt%	78.14	17.73	4.12	100.00

A quantidade de ZnO é de 4.12%, que é quantidade do elemento em porcentual na área analisada, em uma profundidade de 0,5mm.

h) UPF - testes em amostras tratadas com NPs de ZnO

Como relatado, a aplicação de NPs de ZnO tem a função principal, neste trabalho, de prover proteção solar contra raios UVB. É objetivo aqui analisar o método de aplicação através de

impressão digital em substratos têxteis com e sem tratamento plasmático e avaliar a sua eficácia.

Para realizar esta medida, utilizou-se o fator de proteção ultravioleta - UPF (Fator de Proteção Ultravioleta). É importante mencionar que este fator é diferente do SPF (Sun protection protect). Enquanto este último é utilizado para medir a eficácia de cremes de proteção solar, o UPF é aplicável a tecidos protetores, roupas e outros itens de vestuário pessoal usados próximos à pele e não se aplica à indexação e classificação de produtos que oferecem proteção distante da pele, nem se aplica aos óculos de sol, para os quais há norma específica, tão pouco aos produtos produzidos para o uso na construção civil ou uso agrícola, e não há uma relação direta entre estes. O índice de UPF indica a quantidade de radiação ultravioleta que é absorvida pelo têxtil. (Cristo, 2006).

Não há uma correlação direta entre estes dois fatores, SPF e UPF, pois os mesmos são determinados por ensaios diferentes. O SPF utiliza o ensaio in vivo, com voluntários expostos a radiação ultravioleta, já no ensaio UPF é determinado in vitro, através de teste laboratoriais em amostras dos produtos.

Há algumas normas mais utilizadas para a avaliação e classificação do UPF na indústria do vestuário, entre estas destacam-se: a norma australiana AS/NZS 4399:1996 (Roupas de proteção solar - Avaliação e classificação); a norma europeia BS EN 13758-1:2002 (Têxteis. Propriedades protetoras de radiação solar UV; Método de teste para tecidos para vestuário) e a norma americana USA: AATCC Test Method 183-2014 (Transmitância ou bloqueio do eritema ponderada por radiação ultravioleta através de tecidos).

Como a maior parte da indústria mundial, inclusive a portuguesa, utiliza a norma australiana (Juan, 2001), optou-se por utilizá-la em nossos testes de análise de UPF, por de ser a pioneira e a mais conhecida.

De acordo com Cristo (2006), esta norma utiliza um padrão mundial aceite de UPF de acordo com a seguinte tabela:

Tabela 36 – Classificação UPF (Arpansa, 1996).

Categoria Proteção	Fator Proteção (UPF)	Índice UV bloqueado
Proteção excelente	40, 45, 50, 50+	Mais do que 97,5%
Proteção muito boa	25, 30, 35	95,9% a 97,4%
Proteção boa	15, 20	93,3% a 95,8%

Esta norma apresenta como proteção máxima de UPF 50+, e a sua escala dá-se em múltiplos de cinco. Dessa maneira, a norma procura evitar a classificação do UPF a partir de resultados amostrais com dispersão muito elevada (Arpansa, 1996).

De acordo com Juan (2001) e Neves (2004), a maioria dos têxteis já apresenta certo grau de proteção solar, apresentando capacidade natural de bloquear a RUV, sendo que várias características nos têxteis influenciam este fator. Entre estes podemos citar:

- Substrato - fibras diferentes e com colorações diferentes apresentam fatores de proteção diferentes;
- Estrutura e densidade dos substratos - As principais variáveis em relação à estrutura do têxtil são a porosidade e a espessura;
- Condições do têxtil - O índice de UPF é medido em têxteis que estão em condições de novo, ou seja, ainda não foram lavados;
- Humidade - O valor do UPF de um têxtil molhado é significativamente menor que o mesmo seco, porque a presença de água nos fios e nos intervalos das fibras dificulta a dispersão da luz, aumentando a transmissão de radiação;
- Cor - Existem muitos corantes que absorvem a RUV; as cores escuras, normalmente, absorvem a RUV mais intensamente do que os tons pastéis. É importante referir que cada corante possui capacidade única de proteção;
- Acabamentos específicos - Branqueadores ópticos, que absorvem a radiação ultravioleta, o que supõe uma melhoria do UPF de um substrato têxtil. Absorventes ou bloqueadores da radiação ultravioleta (RUV) – Absorvem a radiação na faixa dos 280-380nm e agem contra a fotodegradação.

Quando se quer ampliar esta proteção, para usos específicos, é necessário aplicar tratamentos, como o que se realizou neste estudo. Também deve-se submete-los a testes de laboratório, que determinam o quão efetivo ao bloquear a RUV (Juan, 2001).

Para medir a proteção da transmissão do raio ultravioleta nas amostras, usou-se o espectrofotômetro SDL M284, com duplo feixe e esfera integrada. Este tem a capacidade de medir a radiação direta e difusa.

O programa de software do espectrofotômetro SDL M 284 dispõe de três opções de normas: a norma BS 7914:1998, a norma USA: AATCC Test Method 183-1998 e a norma AS/NZS 4399 :1996. Como informado, utilizou-se esta última para as análises. O sistema do espectrofotômetro calcula o fator de proteção solar da amostra e os fatores de penetração UV.

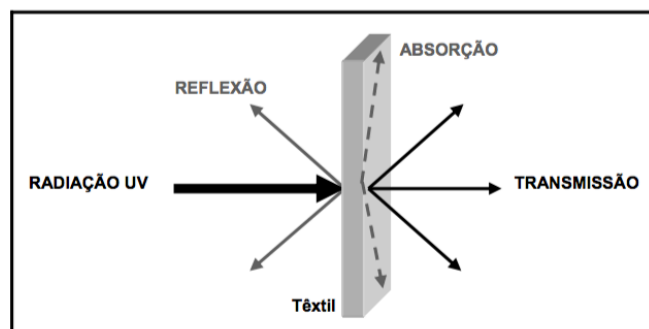


Figura 79 - Transmissão da radiação ultravioleta (Juan, 2001).

Nesta figura, vê-se que quando a radiação UV é emitida contra a amostra têxtil, uma parte é refletida, outra parte é absorvida e uma terceira parte é transmitida de forma difusa. Para tecidos que tenham como finalidade a proteção UV, o ideal é que não haja transmissão, sendo que a reflexão e a absorção devem bloquear a transmissão o máximo possível (Juan, 2001).

Análise de proteção ultravioleta em amostras testadas

Após aplicação dos acabamentos com NPs de ZnO por impressão digital sobre as amostras, procedeu-se à determinação do UPF, com o objetivo de verificar a existência de algumas influências exercidas por estes fatores no grau de proteção ultravioleta das amostras. Procedeu-se à análise de 5 amostras de cada categoria, todas submetidas a testes de solidez à lavagem (5x, 10x e 20x):

- (CT), sem tratamento plasmático, impressas somente com tintas (CT);
- (ZnO – P), sem tratamento plasmático impressas com tintas com solução de NPs de ZnO;
- (ZnO + P), com tratamento plasmático impressas com tintas com solução de NPs de ZnO.

A análise baseou-se na norma AS/NZS 4399:1996 – *Sun protective clothing – Evaluation and classification* que estabelece os requisitos metodológicos, condições instrumentais e de ensaio e a classificação do tecido através do UPF (Arpansa, 1996).

Resultados obtidos das análises feitas nas amostras testadas

A tabela 37 apresenta os resultados dos testes.

Tabela 37 – Quadro comparativo de UPF em amostras sem e com NPs de ZnO.

	Sem lavagem	5x	10x	20x
Ac	7 ± 0,028	6 ± 0,018	6 ± 0,046	6 ± 0,033
ZnO – P	26 ± 0,046	19 ± 0,054	16 ± 0,023	11 ± 0,032
ZnO + P	29 ± 0,031	25 ± 0,029	23 ± 0,062	18 ± 0,045

Ac: Controle (amostras estampadas somente com tinta). ZnO – P: Aplicação NPs de ZnO sem tratamento plasmático. ZnO + P: Aplicação NPs de ZnO com tratamento plasmático. Dados que representam desvio padrão ± SD (n = 5).

Pelos resultados pode concluir-se que:

As amostras sem tratamento com NPs de ZnO apresentam proteção UPF de 7 UPF, que depois decaem para 6 UPF após as lavagens, permanecendo com valores estáveis após 5x lavagens, indicando que o branqueador ótico decaiu sua proteção entre amostras sem lavagens e com 5 lavagens, estabilizando posteriormente até 20 lavagens.

As amostras com acabamento de ZnO sem pré-tratamento de plasma, apresentam melhor proteção UPF em relação às amostras sem aplicação de ZnO. Percebe-se o acréscimo de proteção de 314,28% nas amostras sem lavagens; após 5x lavagens este valor é de 216,67% maior; após 10x lavagens o valor é de 166,67% maior e após 20x lavagens o percentual de acréscimo é de 83,34%. Apesar de haver uma redução os valores de proteção com as lavagens, percebe-se claramente que há maior proteção mesmo após 20 lavagens, o que sugere que a aplicação de NPs de ZnO por impressão amplia a proteção UPF.

As amostras pré-tratadas com plasma e submetidas ao acabamento com ZnO por impressão digital apresentam valores significativamente superiores aos valores das amostras com acabamento de NPs sem pré-tratamento plasmático. É possível verificar maiores taxas de proteção em relação às amostras não pré-tratadas com plasma na ordem de 11,53% em amostras sem teste de solidez à lavagem; 31,58% nas amostras após 5x lavagens, indicando que o tratamento plasmático auxilia na manutenção das NPs; 43,75% após 10x lavagens, ampliando a melhora na proteção UPF e 63,64% após 20x lavagens, indicando claramente que o tratamento plasmático ajuda em muito na fixação e manutenção das NPs nas amostras.

i) Avaliação antimicrobiana de amostras tratadas com NPs de Ag

A atividade antimicrobiana foi avaliada de acordo com a norma ASTM E2149-13. Esta norma fornece dados quantitativos que informam a taxa de redução no número de colônias de microrganismos formados. Utilizou-se para a análise o microrganismo *Escherichia coli* ATCC-25922 (CECT-434).

O nutriente utilizado para o desenvolvimento da colônia foi o Caldo Triptona de Soja (TSB), sendo o meio de cultura utilizado Agar contagem (PCA), em temperatura de incubação de 35 ±2 °C, durante 24h.

As amostras submetidas aos testes antimicrobianos foram tratadas com NPs de Ag por impressão digital, sem e com pré-tratamento plasmático, em 4 categorias: sem teste de solidez a lavagem, com 5 e 20 lavagens utilizando condições aplicadas para de uso comum (lavagem industrial e doméstica).

Amostras com 0,6g foram incubadas com 5ml de suspensão bacteriana, com tempo de contato de 24h, em temperatura controlada de 35 ±2 °C.

A atividade antimicrobiana é relatada em termos de percentagem de redução de bactérias, calculada como a razão entre o número de bactérias sobreviventes antes e após o contato com os tecidos revestidos, segundo a equação (Zille et al., 2015).

$$\text{Redução percentual das bactérias \%} = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100$$

Onde: A e B é o número médio de bactérias antes e após o contato com as amostras, respetivamente.

Resultados obtidos das análises feitas nas amostras testadas

A tabela 38 apresenta os valores percentuais de redução da atividade bacteriana em cada amostra testada.

Tabela 38 - % de bactérias reduzidas.

Amostra Controle – Sem Tratamento	0%
Amostra – Aplicação de NP de Ag sem pré-tratamento plasmático	99,62 % sem lavagem 69,58% após 5x lavagens
Amostra – Aplicação de NP de Ag com pré-tratamento plasmático	99,99 % sem lavagem 97,42% após 20x lavagens

Nota: Todos os dados antibacterianos representam valores médios ± SD (n = 3).

Pelos resultados obtidos é possível verificar que a amostra com aplicação de NPs de Ag e pré-tratamento plasmático apresentara os melhores resultados, com 99,99% de bactérias reduzidas nas amostras sem lavagem e mantendo excelente proteção de 97,42% de redução das atividades microbianas após 20 testes de solidez a lavagem, sendo cada teste feito de acordo com a norma ISO 105-C06 C1S (30min a 60°C).

Já as amostras tratadas com NPs de Ag, sem pré-tratamento plasmático, apresentaram 99,62% de redução das antes dos testes de solidez a lavagem, reduzindo para 69,58% de

redução após 5 lavagens, atestando que as amostras com tratamento plasmático apresentam maior proteção ao longo da vida útil do produto, mantendo a ação antimicrobiana da NPs de Ag incorporadas mesmo após 20 lavagens.

Isto indica que o método de aplicação de NPs de Ag por impressão digital é um excelente método para obter produtos têxteis com atividades funcionais, assim como ocorreu com a proteção UV. Ainda mais que este método permite a aplicação em um único lado do material têxtil e em partes específicas do mesmo que se deseja. Isto faz com que haja menor consumo de produtos funcionalizadores, um dos maiores custos associados a tratamentos funcionais têxteis.

7. CONCLUSÕES

7.1 Capítulo 1

O capítulo 1 apresentou, de forma concisa, a história e conceitos fundamentais sobre estampa, sua evolução e características até os dias atuais. Neste evidenciaram-se as diferenças entre estampa convencional e a estampa digital, e apresentaram-se as razões porque a estampa digital está a ter uma forte implementação na indústria. Entre estes fatores foram destacados: materialização das ideias mais rapidamente, redução de tempo produtivo; possibilidade de impressão com milhares de cores; menor tempo de preparação; menor impacto ambiental; menor gasto de energia, água e produtos de consumo e resposta mais rápida para atender as tendências da moda.

Relativo aos custos de produção, ao contrário da produção industrial por estampa convencional, a estampa digital tem custo fixo por unidade, e apresenta grande viabilidade para lotes menores. Lopes (2009) comenta que para lotes menores que 700m² a estampa digital apresenta menor custo produtivo que a estampa convencional, uma vez que esta é obrigada a usar sistema aos quadros ou a rolos. Ainda há uma certa resistência na utilização de impressão digital, muito influenciada pelo custo na substituição do parque fabril de equipamentos convencionais para equipamentos digitais. Com possibilidades de custos mais reduzidos para lotes menores, maior possibilidade de novas criações e atendimento do mercado de forma mais ágil, a implantação do sistema de impressão digital têxtil mostra-se atraente para a indústria.

7.2 Capítulo 2

No capítulo 2 é apresentada a importância da relação do conjunto tinta e sistema de impressão. Conforme verificado ao longo deste capítulo, a utilização da tinta com características físico-químicas adequadas ao sistema de impressão digital é fator crucial para o bom desenvolvimento dos trabalhos.

O sistema tinta-equipamento de impressão trabalha muito próximo do limite, tendo-se que atentar o sistema eletrônico e mecânico do equipamento para que trabalhe o melhor possível. Para isto, as tintas devem atender às exigências do sistema em relação a pureza, viscosidade, tamanhos e uniformidade das partículas, pH, estabilidade dispersiva, tensão superficial e solubilidade.

Além dos quesitos anteriores, fatores como resistência, afinidade com a fibra, cobertura e custo são fundamentais para que o sistema se mantenha viável. Por isso é muito importante

se conhecer as características destas tintas, evitando-se alterações que provoquem malefícios para o sistema. Neste trabalho optou-se pelo uso da tinta pigmentada, pelas seguintes razões:

- As tintas pigmentadas podem ser aplicadas em qualquer tipo de superfície têxtil, pois a sua ligação com os mesmos dá-se maioritariamente por meio de ligantes, e não por ligações químicas entre corante-fibra. Isto representa vantagens, pois devido a grande variedade de diferentes substratos têxteis, e também das características químicas das tintas corantes disponíveis para impressão, diante de um sistema produtivo flexível e dinâmico, o uso de tinta pigmentada é ideal, pois evita a troca de corantes a cada troca de fibra têxtil.
- No caso de uso de corantes, há a necessidade na maioria das vezes, de pré-tratamento e pós-tratamento, a fim de obter os melhores resultados na impressão digital. Já no caso das tintas pigmentadas, é dispensável a maioria dos pré-tratamento e pós-tratamentos, isto as torna atraentes para o mercado, pois a sua aplicação é mais eficiente e produz menos resíduos.

Entretanto, é bom ressaltar que as tintas pigmentadas apresentam limitações em relação a coloração e aos tons. Já as tintas corantes, apesar de maiores processos e cuidados, têm uma elevada gama de cores e permitem várias tonalidades.

É importante analisar o tipo de produto que se deseja e adequar o sistema produtivo para o mesmo. De qualquer forma, sejam tintas pigmentadas ou corantes, o sistema de impressão digital apresenta-se como um excelente recurso para o atendimento das necessidades mercadológicas.

7.3 Capítulo 3

No capítulo 3 estudou-se a utilização da descarga plasmática como auxílio na aplicação de acabamentos aos têxteis.

Sabe-se que a aplicação de descarga plasmática traz grandes vantagens aos tradicionais processos húmidos empregues em materiais têxteis, cujas propriedades são beneficamente afetadas. Destacam-se os seguintes:

- Altera basicamente a parte superficial da fibra, sem provocar mudanças em suas propriedades intrínsecas.
- É um processo que pode ser aplicável nos mais diversos tipos de fibras, melhorando suas propriedades a vários tipos de tratamentos.

- É um processo que pode ser integrado com facilidade no sistema produtivo sem grandes mudanças estruturais, e permite a redução de poluentes e resíduos, bem como o consumo de água e energia, por ser um tratamento a seco. Além disso, os consumos de produtos químicos usados nos tratamentos podem ser significativamente reduzidos.
- Um elemento que poderia ser considerado resíduo, o ozono, pode ser reaproveitado por exemplo no tratamento de efluentes.
- A sua utilização junto com outros diversos tratamentos, como exemplo tratamentos enzimáticos, pode trazer diversos benefícios. Também pode ser utilizado para auxiliar diversas fases do tratamento têxtil, trazendo melhorias no setor de preparação (desencolagem, lavagem alcalina, branqueio, mercerização), processos de tingimento, estamparia e acabamentos até à fabricação de materiais compósitos.
- Mesmo diante desses benefícios, há um certo receio no uso desta tecnologia, muito por causa da necessidade de um investimento inicial significativo (aquisição do equipamento) e da não aplicação em massa desta pelas indústrias. Entretanto, a sua implementação pode implicar um menor custo de produção, produtos de melhor qualidade, e podem-se conseguir propriedades difíceis de serem obtidas pelos processos convencionais.

7.4 Capítulo 4

No 4º capítulo fez-se o estudo dos principais tipos de acabamentos funcionais aplicados em têxteis, provenientes de tecnologia micro e nano, em trabalhos de pesquisa e presentes no mercado.

Verificou-se grande variedade de aplicações funcionais relativas a estas tecnologias nos mais variados tipos de fibras e em diferentes formas de aplicações. Destacam-se alguns tratamentos: antibacteriano; acaricida; fungicida; proteção UV; repelência a água e óleo; antiestático; absorção de odor; autolimpante (efeito lótus) e tratamentos cosméticos.

Estes tratamentos podem ser aplicados em diversas fases da produção, como exemplo internamente durante a extrusão de fibras sintéticas e artificiais; externamente sobre fibras, malhas e tecidos planos; no tingimento e na estamparia. Essas formas de aplicação podem ser combinadas entre si e com outros tratamentos, permitindo uma infinidade de possibilidades.

As formas de aplicação podem ser desde a extrusão, passando por impregnação, banho de esgotamento, pulverização, foulardagem, revestimento a faca; estamparia convencional e impressão digital.

Também se pesquisou sobre microencapsulação e nanoparticularização.

O foco central deste trabalho foi o de aplicar elementos funcionais (microcápsulas e nanopartículas) em têxteis de forma que permaneçam estáveis no armazenamento, sejam resistentes à lavagem, os produtos no interior destas cápsulas sejam transferidos para a pele de forma eficiente, produzam efeitos reais e perceptíveis e sejam acessíveis ao público a que se destinam. Para isto, escolheu-se para aplicação microcápsulas de cosmetotêxteis (com efeito hidratação da pele e neutralização de odores) e nanopartículas de prata (antimicrobiana) e óxido de zinco (bloqueio UV).

7.5 Capítulo 5

No capítulo 5 apresentou-se as considerações sobre as aplicações destas novas tecnologias pela indústria e mercado consumidor, em várias pesquisas e trabalhos sobre os tratamentos funcionais, suas aplicações, vantagens e viabilidade.

Apesar de ser apresentada uma lista favorável, com vários exemplos, ainda há barreiras a ultrapassar para a implantação destas no mercado.

A nível industrial, o desafio consiste no processo para que estes tratamentos permaneçam estáveis durante o armazenamento; tenham solidez e sua produção seja viável economicamente.

Para o mercado consumidor é importante que produzam efeitos reais e perceptíveis; que a sua ação seja percebida em relação aos têxteis sem tratamento; sejam acessíveis; que o seu efeito seja durável; que a sua ação possa substituir outro produto.

Alguns estudos indicam para a conscientização do mercado com relação aos benefícios e para maior informação e educação do consumidor.

Em relação aos desafios de processo, alguns autores apontam que os métodos atuam para aplicação das microcápsulas e nanopartículas ainda não tenham resultados satisfatórios. Concluem que mesmo havendo boa impregnação, não há uma boa estabilidade, e que questões como aplicação, durabilidade e acabamento ainda não são satisfatórias. Com relação a alguns destes desafios, a aplicação de tratamentos funcionais por estamperia convencional e estamperia digital em substratos têxteis pré-tratados com plasma pode ser uma resposta.

7.6 Capítulo 6

O capítulo 6 apresentou o procedimento experimental, testes e análises dos resultados divididos em 2 partes. A primeira parte apresenta a aplicação de microcápsulas por

estamparia convencional e a segunda parte a aplicação de nanopartículas por estamparia digital.

7.6.1. Aplicação de microcápsulas por estamparia convencional

Com o desenvolvimento do trabalho, foi possível compreender os conceitos que envolvem microcápsulas e seus métodos de aplicações em diferentes substratos têxteis. Dessa maneira conseguiu-se delimitar os procedimentos experimentais, ou seja, os materiais e técnicas de aplicação utilizadas na pesquisa. O substrato têxtil selecionado foi de amostras de algodão/poliéster 50/50, por serem as duas fibras têxteis mais comuns no mercado do vestuário.

Quanto aos tipos de microcápsulas utilizadas, foram selecionadas as que fornecem funcionalização cosmética, microcápsulas produzidas industrialmente classificadas quanto ao material ativo: hidratante e neutralizante de odor.

Para os métodos de aplicação foram selecionados a estamparia ao quadro e a impregnação por foulard, métodos utilizados por serem de fácil e acessível aplicação em escala laboratorial e industrial.

Aplicaram-se acabamentos contendo microcápsulas de cosmetotêxteis, com efeito hidratante e neutralizador de odores, através do processo de foulardagem (tradicional) e estamparia ao quadro, em substratos têxteis com algodão e poliéster pré-tratados com plasma.

A opção pelo uso do método de aplicação por estamparia convencional e não digital deu-se pela restrição na dimensão das partículas no último método, cujas partículas devem ser menores que 200nm para evitar entupimento da cabeça de impressão, e não seria possível utilizá-las por suas dimensões terem entre 2mm e 8mm. Já no método por estamparia convencional não houve esta restrição.

Para efeito comparativo, aplicou-se microcápsulas pelo método tradicional por foulardagem e o método de estamparia ao quadro, direto na pasta de estampar. A fim de se verificar o incremento da adesão das microcápsulas ao substrato têxtil efetuou-se um método comparativo utilizando amostras de substratos têxteis com e sem tratamento plasmático.

O tratamento plasmático utilizado sobre superfícies têxteis apresenta várias pesquisas que apontam significativas melhorias nestes, o que impeliu o uso deste tratamento.

Após o tratamento plasmático, realizou-se testes de ângulo de contato tendo-se obtido valores significativamente mais baixos quando comparados com amostras não tratadas.

Realizou-se tratamento com dosagens de 400 W.m/m², 800 W.min/m², 1600 W.min/m² e 2400 W.min/m², tendo-se posteriormente medido os ângulos de contato desses tratamentos, obtendo-se os seguintes resultados: 56,7°; 44,3°; 36,4°; 16,7° e 15,9°, respectivamente.

Optou-se por trabalhar com a dosagem de 1600 W.min/m², obtendo-se um resultado de ângulo de contato de 16,7°, com o melhor custo/benefício.

Após determinar o tratamento plasmático mais propício com o objetivo de se conseguir melhores resultados relativos a aplicabilidade, economicidade e durabilidade, procedeu-se à aplicação das micropartículas por foulard e por estamparia ao quadro e também testes para avaliar os resultados dos tratamentos.

Os testes realizados neste estudo foram: solidez à lavagem, análise topográfica por microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva e quantificação das microcápsulas por análise com software ImageJ.

O procedimento menos eficaz foi na amostra que utilizou o tratamento tradicional, onde a incorporação das microcápsulas deu-se por foulardagem após estampagem do tecido sem pré-tratamento plasmático. Além de ter menores quantidades de microcápsulas na amostra inicial (2461 mic./mm²), também houve maior perda durante os ciclos de lavagens, restando 671 mic./mm² após 10 ciclos de lavagem, o que representa uma perda de 72,73%.

Os processos de aplicação das microcápsulas diretamente com a pasta de estampar resultaram em maior incorporação, com valores iniciais de 4658 mic./mm², com perda de 65,54% (1605 mic./mm² após 10 lavagens).

As amostras tratadas previamente com plasma tiveram a maior adesão, mas principalmente, comprovou-se que as microcápsulas se mantiveram mais fixadas, após os 5 e 10 ciclos de lavagens. A amostra que mostrou melhor resultado foi a que teve a melhor relação custo/benefício na aplicação de plasma segundo o teste de ângulo de contato (16,7°), pois teve 9394 mic./mm² sem testes de solidez à lavagem, e permaneceu com 3697 mic./mm² após 10 ciclos de lavagem, mantendo 39,36% de microcápsulas.

Outro importante fator é que permaneceram 281,82% mais microcápsulas comparando com a amostra com aplicação de microcápsulas por foulard sem tratamento plasmático, sem teste de solidez à lavagem; e apresentou 450,98% mais microcápsulas após 10 ciclos de lavagens relativos a estas mesmas amostras.

O gráfico de análise EDS não identificou alterações significativas nos grupos C e O, nem em outros grupos entre as amostras testadas. A amostra padrão testada (sem microcápsulas incorporadas), e as amostras com quantidades de microcápsulas diferentes nas mesmas,

apresentaram-se graficamente semelhantes nos testes EDS, indicando que as microcápsulas não alteraram a composições químicas dos têxteis nas amostras testadas.

A utilização da estampa na aplicação de microcápsulas pode ser uma excelente alternativa para a criação de produtos com necessidades de funcionalização em locais específicos, reduzido custo pelo menor uso das microcápsulas e menores consumos de energia e água.

7.6.2. Aplicação de nanopartículas por estampa digital

Na segunda parte do capítulo 6, foi utilizada uma metodologia da aplicação de nanopartículas por estampa digital sobre substratos têxteis de algodão e poliéster.

Objetivou-se verificar se a aplicação das NPs através da estampa digital foi satisfatória, se as quantidades utilizadas em solução foram adequadas, se as quantidades fixadas nos têxteis foram suficientes e se há boa durabilidade após os processos de teste de solidez à lavagem; e também se estudou se o pré-tratamento plasmático melhorou as características de adesão e solidez.

Durante o trabalho, constatou-se claramente a importância da relação no conjunto equipamento-solução de impressão para a aplicação de tratamentos por impressão digital têxtil, pois este sistema deve trabalhar em estabilidade, ou seja, a relação de solubilidade, viscosidade, pH, etc., da solução deve atender aos requisitos mecânicos do equipamento de impressão digital para uma boa impressão.

Formaram-se soluções para impressão têxtil com NPs de Ag (para efeito antimicrobiano) e ZnO (para proteção UV), tanto com e sem coloração, e procedeu-se à análise criteriosa dos principais quesitos físicos-químicos destas para reproduzir soluções com compatibilidade ao equipamento.

Verificaram-se as características físico-químicas das soluções padrão de corante para determinar quais quesitos deveriam ser mantidos para a estabilidade das soluções com NPs. As características mais importantes analisadas foram: dimensão das partículas dos pigmentos; viscosidade, pH, tensão superficial, afinidade e solubilidade da solução.

Uma vez conhecendo estes dados, procedeu-se à preparação de soluções procurando reproduzi-los, a fim de manter a estabilidade entre o conjunto equipamento-soluções de nanopartículas funcionalizadoras.

Conseguiram-se formulações com valores muito próximos da solução original da tinta corante. Alguns ajustes foram necessários de pH, viscosidade, tensão superficial e peso específico, mas corresponderam ao padrão inicial da solução corante. Já relativo à dimensão

das nanopartículas não houve problemas, pois usou-se NPs com dimensão menores que 100nm.

Seguiu-se com o procedimento de aplicação dos tratamentos sobre substratos têxteis com composição CO/PES 50/50 por estampa digital, pré-tratados com plasma em diferentes dosagens; posteriormente submeteu-as a testes de solidez de lavagem.

Posteriormente os seguintes ensaios foram realizados: Análise do coeficiente de atrito; Espectroscopia de refletância; Espectroscopia por infravermelho transformada de Fourier (FTIR); Microscopia de transmissão eletrônica ao baixo vácuo (SEM, LVD); Microscopia de escaneamento eletrônico por contraste atômico (SEM, A+B); Microscopia de escaneamento eletrônico - análise topográfica (SEM, SE); Espectroscopia de Raios-X por energia dispersiva (EDS); UPF (Ultraviolet Protection Factor) para amostras tratadas com Zinco e Proteção antimicrobiana para amostras tratadas com NPs de Ag.

Seguem-se as análises:

Coeficiente de atrito

Houve uma mínima alteração no coeficiente de atrito entre amostras tratadas com solução de NPs sem coloração e não tratadas (0,94% com NPs de Ag e 5,86% com NPs de ZnO, esta última variação justifica-se, pois havia maior quantidade desta última aplicada em relação as NPs de Ag);

A comparação entre amostras estampadas com tinta padrão e estampadas com tinta adicionadas de NPs apresentaram 0,65% maior coeficiente de atrito em relação às amostras com e NPs de Ag, e 1,13% em relação a amostras com NPs de Zinco.

É possível perceber que as mudanças são mínimas na aplicação de NPs, tanto em solução sem cor como coloridas. Isto decorre do fato de as dimensões das NPs serem tão reduzidas que não alteram significativamente as soluções que estão inseridas quando aplicadas sobre substratos têxteis, indicando que não provocará problemas relativos ao aumento de desconforto dos têxteis tratados com as mesmas.

Espectroscopia de Refletância

Realizaram-se testes à tonalidade em amostras tratadas com solução de NPs de Ag e com solução de NPs de ZnO por impressão digital, sem e com coloração.

Os valores dos testes demonstraram que as aplicações de NPs, tanto de Ag quanto de ZnO não alteram significativamente a coloração das tintas, e não provocam quaisquer diferenças de tonalidade perceptível nas mesmas, detectando-se valores mínimos alterados pelo

Espectrofotômetro de Reflexão. Isto indica que este tratamento pode ser aplicado sem preocupação sobre as amostras e não provoca alterações perceptíveis de tonalidade.

A aplicação plasmática auxilia na fixação e permanência da tinta ao têxtil, apresentando claramente maior solidez à lavagem comparativamente com amostras sem tratamento plasmático. Como as NPs estão ligadas às tintas, a maior solidez desta faz com que as NPs também fiquem mais fixas ao substrato têxtil.

Os resultados de solidez à lavagem, mostraram-se bastante satisfatórios quando comparadas as amostras com e sem tratamento plasmático. O que é muito atrativo, uma vez que as amostras com tratamento possuíam uma força colorística (K/S) consideravelmente maior.

Microscopia de escaneamento eletrônico por contraste atômico (SEM, A+B) e análise topográfica (SEM, SE)

Em ambas microscopias foi possível verificar a presença de NPs, tanto de Ag quanto de ZnO, detectando a presença destas NPs sobre as amostras.

Microscopia de transmissão eletrônica ao baixo vácuo (SEM, LVD)

Nesta análise pode-se perceber a dispersão das NPs na solução, e evidenciou que o uso do CMC auxiliou a estabilização da mesma, evitando aglomeração que levasse ao entupimento da cabeça de impressão.

Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

Foi possível constatar a presença de Ag e ZnO e avaliar a representatividade das NPs nas amostras tratadas. A quantificação é feita pela análise do percentual numa determinada área da amostra, numa profundidade de 5mm. Verificou-se que as amostras com tratamento de NPs de Ag tiveram representatividade de 6,71% e as de ZnO tiveram 4.12%. Portanto, evidencia-se a presença das NPs nas amostras tratadas e comprova-se a sua adesão.

Fator de Proteção UV (UPF)

Nas amostras tratadas com NPs de ZnO procedeu-se à determinação do UPF para analisar o grau de proteção ultravioleta. As amostras foram submetidas a testes de solidez à lavagem (5x, 10x e 20x). Os resultados demonstraram que:

- As amostras padrão, sem aplicação de NPs de ZnO, apresentam proteção inicialmente de 7 UPF, que após 5x lavagens caiu para 6 UPF, mantendo-se assim mesmo após 20 lavagens.

- As amostras com NPs de ZnO, mas sem pré-tratamento plasmático, apresentaram um incremento substancial na proteção UPF, comparadas as amostras sem NPs de ZnO. Amostras sem lavagem apresentaram valores de 26 UPF iniciais (+314,28% de proteção relativos as amostras sem NPs de ZnO), 19 UPF após 5x lavagens (+216,67%); 16 UPF após 10x lavagens (+166,67%) e 11 UPF após 20x lavagens (+ 83,34%). Apesar de haver uma redução nos valores de proteção com as lavagens, percebe-se claramente que há maior proteção mesmo após 20 lavagens comparadas com amostras sem NPs de ZnO.
- As amostras pré-tratadas com plasma e submetidas ao acabamento com ZnO por impressão digital apresentam valores significativamente superiores aos valores das amostras com acabamento de NPs sem pré-tratamento plasmático. É possível verificar maiores taxas de proteção UV em relação as amostras não pré-tratadas com plasma na ordem de +11,53% (29 UPF) em amostras sem teste de solidez à lavagem; +31,58% (25 UPF) nas amostras após 5x lavagens; +43,75% (23 UPF) após 10x lavagens; +63,64% (18 UPF) após 20x lavagens, indicando claramente que o tratamento plasmático aumenta a fixação e manutenção das NPs nas amostras.

Proteção antimicrobiana para amostras tratadas com NPs de Ag.

Nas amostras tratadas com NPs de Ag, procedeu-se à determinação da avaliação percentual de redução da atividade microbiana de acordo com a norma ASTM E2149-13. Utilizou-se para a análise o microrganismo *Escherichia coli*. Tomou-se com referência a amostra controle (sem tratamento), e analisaram-se amostras com tratamento de NPs de Ag, com e sem pré-tratamento plasmático, sujeitas a testes de lavagem. Os resultados demonstraram que:

- A amostra controle não apresentou nenhuma proteção antimicrobiana.
- A amostra com NPs de Ag sem pré-tratamento plasmático apresentaram excelente proteção inicial de 99,62%, mas após 10 lavagens ficaram com 69,58%, perdendo 30,12% de proteção a atividade antimicrobiana.
- O melhor resultado foi obtido pela amostra tratada com NPs de Ag com pré-tratamento plasmático. Esta apresentou uma proteção inicial de 99,99%, e mesmo após 20 lavagens manteve uma proteção de atividade microbiana de 97,42%, indicando que o pré-tratamento plasmático auxilia em muito a manutenção das NPs nos substratos têxteis, mesmo quando submetidos a vários testes de solidez.

7.7. Conclusões gerais

A dosagem plasmática tem uma influência marcante nas propriedades de molhabilidade/hidrofilidade dos substratos têxteis analisados. A melhoria nestes quesitos é confirmada pelo aumento significativo das adesões e fixações das pastas de estampar, corantes e NPs aos substratos têxteis.

O aumento da dosagem plasmática possui um efeito positivo no aumento da força de adesão da pasta de estampar, nas tintas pigmentadas e nas soluções de NPs nas amostras testadas. Todos os testes, pré e pós lavagem, indicaram melhorias significativas nas fixação, adesão e manutenção dos tratamentos.

Relativamente à aplicação de tratamentos funcionais por estamperia digital, foi possível observar as suas vantagens relativas ao sistema de aplicação tradicional (foulardagem): possibilidade de aplicação em apenas um lado do têxtil; aplicação em partes específicas; uso de menor quantidade de NPs; maior possibilidade de controlo das áreas de aplicação; menores tempos de aplicação; menor uso de elementos químicos auxiliares; redução nos consumos de água e energia.

Consequentemente, este método mostra-se como um excelente caminho para o desenvolvimento de produtos têxteis funcionalizadores; e aliados ao pré-tratamento plasmático, permite produtos com maior qualidade, maior durabilidade de ação dos tratamentos e também poupanças significativas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No âmbito deste trabalho foi possível constatar que a aplicação de acabamentos funcionais com dimensões micro e nano através da tecnologia de estampa convencional e digital, com auxílio da tecnologia plasmática, tem um enorme potencial económico e ambiental para a indústria têxtil, tornando a sua utilização muito promissora num futuro próximo para o mercado.

Diante dos resultados promissores, sugere-se os seguintes trabalhos futuros para a ampliação das pesquisas no desenvolvimento e aplicação desta tecnologia.

- Aplicação desta metodologia em ambiente industrial e verificação da sua reprodutibilidade. Sabe-se a importância que os estudos académicos tem para novos desenvolvimentos e criações, mas estão se confirmaram quando puderem ser replicadas a nível de produção industrial. Por isso, uma vez descoberto e testado as aplicações desta metodologia, é importante levá-la a nível de industrial.
- Estudo comparativo de custo/benefício efetivo desta metodologia com métodos tradicionais de aplicação. O custo de um processo é um elemento fundamental para eleger novas tecnologias para que tenham sucesso e rápida inserção no mercado. O estudo do custo relativo desta com as tecnologias convencionais faz-se importante e necessário.
- Estudo de aplicação desta metodologia para outras fibras têxteis presentes no mercado, especialmente na área de vestuário, com o intuito de ampliar as possibilidades para vários tipos de fibras. A aplicação desta metodologia para outros têxteis é relevante. Creio que o estudo em tecidos de algodão, poliéster, poliamida e viscose seriam muito importantes.
- Estudo dos benefícios ambientais obtidos por esta metodologia de aplicação de tratamentos por estampa digital. O desenvolvimento de novos produtos deve levar em conta o seu impacto a nível ambiental. Por isso, é importante medir concretamente os benefícios desta nova metodologia comparada com a tradicional.
- Desenvolvimento de soluções tintoriais com microcápsulas e nanocápsulas incorporadas e adequadas para a aplicação por estampa convencional e digital. Como ainda não há no mercado soluções funcionalizadoras para aplicação por estampa digital e convencional, sugere-se que este é um mercado em potencial para se explorar e desenvolver.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adamson, A. W.; Gast, A. P. & others. Physical chemistry of surfaces. Interscience publishers New York, 1967.

Almeida, L. Functionalisation of textiles: future perspectives. Universidade do Minho, School of Engineering, Department of Textile. Engineering. Guimaraes, Portugal, 2006.

Alonso, H. Estudo do efeito do tratamento por laser de CO₂ nas propriedades superficiais de fibras sintéticas, 2008. Dissertação de Mestrado em Química Têxtil. Uminho do Minho. Guimarães, Portugal, 2008.

António, J. R.; António, C. R.; Cardeal, I. L. S.; Ballavenuto, J. M. A. & Oliveira, J. R. Nanotechnology in dermatology. Anais brasileiros de dermatologia, SciELO Brasil, 2014, 89, 126-136.

Araújo, J.; Gonzalez, E.; Egea, M. A.; Garcia, M. L. & Souto, E. B. Nanomedicines for ocular NSAIDs: safety on drug delivery. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Elsevier, 2009, 5, 394-401.

Arpansa. Sun protective clothing – Evaluation and classification, Standards Australia and Standards New Zealand, 1996. www.arpansa.gov.au.

Batheja, P.; Sheihet, L.; Kohn, J.; Singer, A. J.; Michniak-Kohn, B. Topical drug delivery by a polymeric nanosphere gel: Formulation optimization and in vitro and in vivo skin distribution studies. Journal of Controlled Release, 149, pp. 159-167.(2011).

Batista, C. M.; Carvalho, Ci. M. d. & Magalhaes, N. S. Lipossomas e suas aplicações terapêuticas: Estado da arte. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, SciELO Brasil, 2007, 43, 167-179.

Beck, R., Guterres, S. e Pohlmann, A. Nanocosmetics and Nanomedicines: New approaches for skin care. Brazil, Springer, 2011.

Biblioteca do conhecimento online [Online] Available from: <http://pesquisa.b-on.pt>. [Acessado: 18 maio 2015].

Bishop, D. P. Fabrics: Sensory and Mechanical Properties. Textile Progress. Volume 26, Issue 3, 1996. DOI:10.1080/00405169608688866.

Bojana, V. Cosmetotextiles. Department of Textile Materials and Design, University of Maribor, Maribor, Slovenia, 2009.

Bojana, V. & Vivod, V. Cyclodextrins in textile finishing. INTECH Open Access Publisher, 2013.

Bowles, M.; Isaac, C. Diseño y Estampación Textil Digital. Barcelona: Blume, 2009.

Bureau de Normalization des Industries Textiles et de l'Habillement (BNITH). 2011.

Carmo, S. N.; Oliveira, F. R.; Silva, E. A. A.; Steffens, F.; Souto, A. Pedro . et al. Functionalization of Cork Agglomerate Composite with PCM Microcapsules after DBD Plasma Treatment. AUTEX World Textile Conference. Dresden, Germany, 2013.

Casqueira, R. G.; Santos, S. F. Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações. Rio de Janeiro: Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM/MCT, 2008.46p.

Chakvattanatham, K.; Phattananarudee, S. & Kiatkamjornwong, S. Anionically surface-modified pigment/binder ink jet inks for silk fabric printing. Pigment & Resin Technology, Emerald Group Publishing Limited, 2010, 39, 327-341.

Chanchal, D. & Swarnlata, S. Novel approaches in herbal cosmetics. Journal of cosmetic dermatology, Wiley Online Library, 2008, 7, 89-95.

Chandavarkar, A. Digital Textile Printing – Creative & Commercial Opportunities. Digital Textile Review, 2013.

Cheng, S. Y.; Yuen, C.W.M.; Kan, C.W. and Cheuk, K.K.L. Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology. Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong. RJTA Vol. 12 No. 4, 2008.

Chevli, S. N. Inkjet ink set. Selecting the right ink and fabric combination for digital printing. Google Patents, 2008.

Chvalinová, R. and Jakub, W. Sorption properties of wool fibres after plasma treatment. Department of Textile Chemistry, Textile Faculty, Technical University of Liberec, Czech Republic. Chem. Listy 102, s1473–s1477, 2008.

Cosmetic Textiles Symposium (2012). Cosmetic Textile FOCUS [Online] Available from: http://www.innovationintextiles.com/uploads/1554/Cosmetotextiles_Symposium.pdf. [Acessado: 19 June 2013].

Cristo, F. F. P. A influência da estrutura e da cor na proteção de malhas aos raios ultravioletas. <http://hdl.handle.net/1822/7620>. p. 46-78, 2006.

Cruz, J.; Figueiro, R.; Araújo, P.; Araújo, F. Estudo da durabilidade do efeito de termoregulação em malhas com materiais de mudança de fase. In: International Conference on Engineering - UBI, 2011, 2011, Portugal.

Cupron Industries. (2013). Research laboratories in Antibacterial Technology. [Online] Available from: www.cupron.com. [Acessado: 6 maio 2013].

Deasy, P. B. Microencapsulation and related drug processes. New York: Marcel Dekker; 1984.

Dedavid, B. A.; Gomes, C. I; Machado, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EdUPUCRS, 2007.

Dehghani, A.; Jahanshah, F.; Borman, D.; Dennis, K. & Wang, J. Design and engineering challenges for digital ink-jet printing on textiles International Journal of Clothing Science and Technology. Emerald Group Publishing Limited, 2004, 16, 262-273.

DeLouise, L. A. Applications of nanotechnology in dermatology. Journal of investigative dermatology, Nature Publishing Group, 2012, 132, 964-975.

Dembowski, K. Gran libro hardware. Editorial: Marcombo / Boixareu editores. Edición: 2ª, 2003. ISBN: 8426713424.

Di Risio, S. & Yan, N. Bioactive paper through inkjet printing. Journal of Adhesion Science and Technology, Taylor & Francis, 2010, 24, 661-684.

Doakhan, S.; Montazer, M.; Rashidi, A.; Moniri, R. & Moghadam, M. Influence of sericin/TiO₂ nanocomposite on cotton fabric: Part 1. Enhanced antibacterial effect Carbohydrate polymers, Elsevier, 2013, 94, 737-748.

Duarte, R. F. Revestimento de papéis com formulações à base de alcóxidos e sua aptidão para impressão. Repositório Institucional da Universidade de Aveiro, 2008. <http://hdl.handle.net/10773/3010>.

Dubey, R.; Shami, T.C.; Rao, K.U.B. Microencapsulation Technology and Applications. Defence Science Journal. Vol. 59, No. 1, January 2009, p. 82-95, 2009.

Fabien, S. The Manufacture of Microencapsulated Thermal Energy Storage Compounds Suitable for Smart Textile. InTech in Heat Transfer, 2011, 171-178.

Fang, K.; Wang, S.; Wang, C. & Tian, A. Inkjet printing effects of pigment inks on silk fabrics surface-modified with O₂ plasma. Journal of applied polymer science, Wiley Online Library, 2008, 107, 2949-2955.

Fernandes, A. Fundamentos de produção gráfica para quem não é produtor gráfico. Editora Rubio, Rio de Janeiro. 2003.

Fernandes, E. F. M. Estudo das condições de contacto com atrito envolvendo a pele humana. Coimbra:[s.n.]2010. Dissertação de Mestrado. <http://hdl.handle.net/10316/20371>.

Fernandes, L. F. Determinação da proteção solar de tecidos em função da estrutura, cor e humidade. 2003. Dissertação (Mestrado em Design e Marketing) - Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2003.

Ferrero, F. & Periolatto, M. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel. Applied Surface Science, Elsevier, 2013, 275, 201-207.

Fleischman, M. S.; Lee, B. S.; Rodriguez-Santiago, V.; Chhasatia, V.; Sun, Y. & Pappas, D. D. Hybrid method involving atmospheric plasma treatment and inkjet deposition for the development of conductive patterns on flexible polymers. Surface and Coatings Technology, Elsevier, 2012, 206, 3923-3930.

François, B. Textile Skin Care. Cognis Southern Textile Research Conference, 2006.

Gao, Y; Chen, C.; Ma, J.-Z.; Lv, B. & Jia, X. L. Preparation, characterization and application of ZnO sol containing quaternary ammonium salts *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, 2013, 65, 336-343.

Gao, Y. & Cranston, R. Recent advances in antimicrobial treatments of textiles. *Textile Research Journal*, Sage Publications, 2008, 78, 60-72.

Ghosh, T., Viswanath, D.S., Prasad, D.H.L., Dutt, N.V.K., Rani, K.Y. *Viscosity of Liquids Theory, Estimation, Experiment, and Data*. Ed. Springer, 2006.

Gomes Filho, J. *Design do objeto: bases conceituais*. São Paulo: Escrituras. 2006.

Gonçalves, A. G. & others. *Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis*, 2012.

Google Academic [Online] Available from: <https://scholar.google.pt/>. [Acessado: 18 maio 2015].

Gorenšek, M. et al. Functionalization of Polyester Fabric by Ar/N₂ Plasma and Silver. *Textile Research Journal* October 2010 vol. 80 no. 16 1633-1642. doi: 10.1177/0040517510365951.

Gorjanc, M.; Jazbec, K.; Šala, M.; Vesel, A.; Mozetič, M. & others. Creating cellulose fibres with excellent UV protective properties using moist CF₄ plasma and ZnO nanoparticles. *Cellulose*, Springer, 2014, 21, 3007-3021.

Grinevičiūtė, D.; Daukantienė, V.; Gatauskas, M. Textile Hand: Comparison of two Evaluation Methods. *Issn 1392–1320 Materials Science (Medžiagotyra)*. Vol. 11, No. 1. 2005 .

Guaratini, C. C. & Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. *Química nova*, SciELO Brasil, 2000, 23, 71-78.

Gulrajani, M. & Gupta, D. Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 2011, 36, 388.

Gupta, B. S. & El Mogahzy, Y. E. Friction in fibrous materials part I: structural model. *Textile Research Journal*, Sage Publications, 1991, 61, 547-555.

Gupta, S. Inkjet printing a revolutionary ecofriendly technique for textile printing. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, Publications & Information Directorate, CSIR, 2001, 26, 156-161.

Guterres, S., Alves, M. e Pohlmann, A. Polymeric Nanoparticles, Nanospheres and Nanocapsules for Cutaneous Applications. *Drug Target Insights*, 2, (2007).pp. 147- 157.

Heiq. (2013) Factory gloom worst since 1980. [Online] Available from: www.heiq.com. [Acessado: 15 maio 2013].

Herbst, W. & Hunger, K. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2006.

Hoffmann, S. Silver sulfadiazine: an antibacterial agent for topical use in burns. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*, Informa UK Ltd UK, 1984, 18, 119-126.

Hung, C. H. & Whang, W. T. Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/poly (hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2005, 15, 267-274.

Ibrahim, N.; Eid, B.; Elmaaty, T. A. & El-Aziz, E. A. A smart approach to add antibacterial functionality to cellulosic pigment prints. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, 2013, 94, 612-618.

Innovative Textile Finish. (2013) LEITAT Technological Center. [Online] Available from: http://www.tpot.eu/docs/Workshops/LEITAT_1_Innovative_Textile_Finishing.pdf. [Acessado: 15 maio 2013].

Intelligent Textile Structures - Application, Production & Testing. New Multifunctional Textiles: Antimicrobial Treatments. Thessaloniki, Greece, Amphitheater of Thessaloniki Technology Park, 12-13/5/2005. [Acessado: 16 junho 2014].

Juan, A. R. O que é o UPF de um tecido, *Revista Textília – Têxteis Internacionais*, Jul./Ago./Set. (41) 2001.

Kan, C.; Yuen, C. & Tsoi, W. Using atmospheric pressure plasma for enhancing the deposition of printing paste on cotton fabric for digital ink-jet printing *Cellulose*, Springer, 2011, 18, 827-839.

Kaur, I. P.; Kapila, M. & Agrawal, R. Role of novel delivery systems in developing topical antioxidants as therapeutics to combat photo ageing. *Ageing research reviews*, Elsevier, 2007, 6, 271-288.

Kayseri, G. Ö. Mengüç, G. Sü. & Özdil, N. Sensorial comfort of textile materials. INTECH Open Access Publisher, 2012.

Kiatkamjornwong, S.; Leelajariyakul, S. & Noguchi, H. Pigmented Inkjet Ink Dispersion for Silk Fabric Printing. NIP & Digital Fabrication Conference, 2004, 605-609.

King. K. Digital Textile Printing – Reality or Dream? Cotton's Revolution. Cotton Council International (CCI), 2011.

Li, L.; Au, W.; Hua, T.; Zhao, D. & Wong, K. Improvement in antibacterial activity of moxa oil containing gelatin-arabic gum microcapsules. *Textile Research Journal*, SAGE Publications, 2013, 83, 1236-1241.

Li, Y. The science of clothing Comfort. *Textile progress*, Taylor & Francis, 2001, 31, 1-135.

Life Technologies. (2013) Research laboratories in Biotechnology. [Online] Available from: <http://www.lifetechnologies.com/global/en/home.html>. [Acessado: 17 maio 2013].

Lima, M.; Vasconcelos, R.; Abreu, M. J. A. M. & Silva, M. E. Comparative study of friction coefficient in nonwovens using friction tester, 2006.

Liufu, S.; Xiao, H. & Li, Y. Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles. Powder technology, Elsevier, 2004, 145, 20-24.

Locklin, J. J. Synthesis and application reactive antimicrobial copolymers for textile fibers. Google Patents, 2013.

Lopes, L. C. Controle metrológico da cor aplicado à estamperia digital de materiais têxteis. Dissertação de mestrado. PUC, Rio de Janeiro, 2009.

Macedo, J. C. Corantes e Pigmentos para a Estamperia Digital. Tipos, propriedades e aplicações das tintas à base d'água da DuPont Artistri. Tradução e Adaptação artigo da Dra. Kathryn Pearstine, Ink development Manager, DuPont Ink Jet. (n.d) <http://www.sintequimica.com.br/wwwroot/pdf/3/texto47.pdf>, pesquisado em 15.06.2015.

Madene, A. et al. Flavour encapsulation and controlled release – a review. International Journal of Food Science & Technology. Volume 41, Issue 1, pages 1–21, January 2006. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.00980x.

Magar, T. V.; Gholap, A. D. & Musmade, D. S. Elastic Vesicles as Drugs Carriers through the Skin. Inventi Rapid: NDDS, Inventi Journals (P) Ltd, 2011.

Magdassi, S.; Bassa, A.; Vinetsky, Y. & Kamyshny, A. Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks. Chemistry of Materials, ACS Publications, 2003, 15, 2208-2217.

Marques, A. Leal, C. Burrows, H.; Marimba, A. Souto, A. P. & Carneiro, N. Tratamento do tecido de algodão utilizando a descarga Corona: um estudo por sondas fluorescentes. Encontro Nacional de Química-Física da Sociedade Portuguesa de Química, 1999.

Marques, C. T.; Neves, J. Potencialidades e Limitações da Aplicação Simultânea de Aromas e de Pigmentos Sensíveis ao Calor e a Luz em Artigos de Moda Praia. Dissertação de Mestrado para o Programa de Mestrado em Design e Marketing, Depto de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2004.

Mathis, R.; Mehling, A. & Care, B. P. Textiles with cosmetic effects. Handbook of Medical Textiles, Elsevier, 2011, 153.

Medeiros, M. J. F. Interação moda e arte : composição dos aspectos bi e tridimensionais na experimentação e confecção de protótipos. Anais - II Colóquio de Moda; Salvador, 2006.

Menda, M. Corantes e pigmentos. Química Viva, Departamento de Comunicação e Marketing CRQ-IV, 2011.

Mihailović, D. et al. Functionalization of cotton fabrics with corona/air RF plasma and colloidal TiO₂ nanoparticles. Cellulose June 2011, Volume 18, Issue 3, pp 811-825.

Mihrianyan, A.; Ferraz, N. & Strømme, M. Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. Progress in materials science, Elsevier, 2012, 57, 875-910.

Mollet, H.; Grubenmann, A. Formulation Technology - Emulsions, Suspensions, Solid Forms. Wiley-Vch Verlag GmbH. D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001, 234-246.

Moltchanova, J. Digital Textile Printing. Metropolia Ammattikorkeakoulu, 2011. <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2011092813328>.

Montarsolo, A.; Periolatto, M.; Zerbol, M.; Mossotti, R.; Ferrero, F. Hydrophobic sol-gel finishing for textiles: Improvement by plasma pre-treatment. *Textile Research Journal* July 2013, vol. 83 no. 11 1190-1200. doi: 10.1177/0040517512468823.

Muller, R. H.; Mader, K. & Gohla, S. Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery- a review of the state of the art. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*, Elsevier, 2000.

Müller, R., Shegokar, R. e Keck, C. 20 Years of Lipid Nanoparticles (SLN & NLC): Present State of Development & Industrial Applications. *Current Drug Delivery*, 8, 2011, pp. 2-38.

Müller, R.; Petersen, R.; Hommoss, A. & Pardeike, J. Nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic dermal products. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Elsevier, 2007, 59, 522-530.

Nasir, A. Nanotechnology and dermatology: Part I—potential of nanotechnology. Elsevier Inc. Published by Elsevier. July–August, 2010 - Volume 28, Issue 4, Pages 458–466.

Nelson, G. Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*. 2002.

Neto, É. T.; Malta, M. M. & Santos, R. G. Surface tension measurement by drop counting method: Method description and experiments with etoxilated non-ionic surfactants. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2009, 32, 223-227.

Neves, J, Neves, M. The influence of the Knitting and Weaving Structure on the Ultraviolet Protection Fator. 2nd International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, Dubrovnik – Croatia, 2004.

Neves, J. O estado da arte dos têxteis técnicos aplicações práticas de micro e nano camadas. In: Encontro de Design e Tecnologia Têxtil, 2007, Porto Alegre. Disponível em: <<http://www.nds.ufrgs.br/Paper%20Porto%20Alegre%202%5B1%5D.pdf>> Acesso em: fev. 2014.

Nikolic, S., Keck, C., Anselmi, C. e Müller, R. Skin photoprotection improvement: Synergistic interaction between lipid nanoparticles and organic UV filters. *International Journal of Pharmaceutics*, 414, (2011). pp. 276-284.

Oliveira, F. R. Estudo do processo de tingimento com ativação superficial de fibras têxteis pela aplicação da tecnologia plasmática DBD. Tese de doutoramento Engenharia Têxtil, Universidade do Minho. Portugal, 2013.

_____. Tingimento da poliamida 6.6 com corantes ácidos, reactivos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD). Dissertação de mestrado, Universidade do Minho, 2009.

Papakostas, D.; Rancan, F.; Sterry, W.; Blume-Peytavi, U. & Vogt, A. Nanoparticles in dermatology. *Archives of dermatological research*, Springer, 2011, 303, 533-550.

Parvinzadeh, M. & Ebrahimi, I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone. *Applied Surface Science*, Elsevier, 2011, 257, 4062-4068.

Patel, T., Zhou, J., Piepmeier, J. e Saltzman, W. Polymeric nanoparticles for drug delivery to the central nervous system. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, pp. 701-705. (2012).

Pathak, Y e Thassu, D. *Drug Delivery Nanoparticles Formulation and Characterization*. Informa Healthcare, London, 2009. ISBN-13: 978-1-4200-7804-6.

Peña, B; Pasinello, C; Aresté, G; Garcia-Valls, R; Gumí, T. Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release. In: *Chemical Engineering Journal*, n. 179, p.394-403, 2012.

Pérsico, P. Additivities of Polyamide Fibers by Means of Micro and Nanoparticles Containing Jojoba Oil. *Tesi di Dottorato*, Università di Napoli "Federico II", Dipartimento di Scienze Fisiche. Napoli, Itali, 2005.

Pérsico, P. & Carfagna, C. Cosmetotextiles: State of the Art and Future Perspectives. *Advances in Science and Technology*, 2013, 80, 39-46.

Prow, T. W.; Grice, J. E.; Lin, L. L.; Faye, R.; Butler, M.; Becker, W.; Wurm, E. M.; Yoong, C.; Robertson, T. A.; Soyer, H. P. & others. Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, Elsevier, 2011, 63, 470-491.

Prysiashnyi, V.; Kramar, A.; Dojcinovic, B.; Zekic, A.; Obradovic, B.; Kuraica, M. & Kostic, M. Silver incorporation on viscose and cotton fibers after air, nitrogen and oxygen DBD plasma pretreatment. *Cellulose*, Springer, 2013, 20, 315-325.

Radetic, M; Jovancic, P; Puac, n; Petrovic, Z. Environmental impact of plasma application to textiles. *Textile Engineering Department, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Republic of Serbia*, 2007.

Radetić, M.; Ilic, V.; Vodinik, V.; Dimitrijevic, S. & others. Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics. *Polymers for Advanced Technologies*. Volume 19, Issue 12. December 2008. Pages 1816–1821.

Ripoll, L.; Bordes, C.; Etheve, S.; Elaissari, A. & Fessi, H. Cosmetotextile from formulation to characterization: an overview. *e-Polymers*, 2010, 10, 409-442.

Rossi, W. S. Estudos de aplicações e testes de durabilidade em tecidos. *Dissertação de Mestrado*. Escola de Engenharia. UFRGS, RS-Brasil, 2012.

Salaun, F.; Vroman, I.; Elmajid, I. A novel approach to synthesize and to fix microparticles on cotton fabric, In: *Chemical Engineering Journal*, vol. 213, December 2012, p. 78-87. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712012533>.

Santos, C. M. P. Nanoencapsulação de Ingredientes Activos em Cosmetologia *Dissertação de mestrado*, Universidade Fernando Pessoa Faculdade de Ciências da Saúde. Porto, Portugal, 2012.

Saron, C. e Felisberti, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2006, 29, 124.

Schaffazick, S. R.; Guterres, Si. S.; Freitas, L. d. L. & Pohlmann, A. R. Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2003, 26, 726-737.

Schalka, S. & dos Reis, V. M. S. Fator de proteção solar: significado e controvérsias. Revisão 507. *An Bras Dermatol*, SciELO Brasil, 2011, 86, 507-15.

Schilling, K.; Bradford, B.; Castelli, D.; Dufour, E.; Nash, J. F.; Pape, W.; Schulte, S.; Tooley, I.; van den Bosch, J. & Schellauf, F. Human safety review of nano titanium dioxide and zinc oxide. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Royal Society of Chemistry, 2010, 9, 495-509.

Sharma, N.; Bansal, M.; Visht, S.; Sharma, P. K.; Kulkarni, G. T. Nanoemulsion: A new concept of delivery system. *Chron Young Sci* [serial online] 2010 [cited 2015 Feb 5];1:2-6. Available from: <http://www.cysonline.org/text.asp?2010/1/2/2/70461>.

Shateri-Khalilabad, M. & Yazdanshenas, M. E. Fabrication of superhydrophobic, antibacterial, and ultraviolet-blocking cotton fabric. *Journal of the Textile Institute*, Taylor & Francis, 2013, 104, 861-869.

Shen, W.; Zhang, X.; Huang, Q.; Xu, Q. & Song, W. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, 2014, 6, 1622-1628.

Singh, M. K.; Varun, V. & Behera, B. Cosmetotextiles: State of art. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, in issue no 4 (87)/2011, pages 27--33. Contact form, 2011, 19, 87.

Solans,, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Azemar, N.; Garcia-Celma, M. J. Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Volume 10, Issues 3–4, October 2005, Pages 102–110.

Souto, E. & Müller, R. Cosmetic features and applications of lipid nanoparticles (SLNtextregistered, NLCtextregistered). *International Journal of Cosmetic Science*, Wiley Online Library, 2008, 30, 157-165.

Souto, E.; Severino, P.; Santana, M. H. A. & Pinho, S. C. Nanopartículas de lipídios sólidos: métodos clássicos de produção laboratorial. *Quim. Nova*, SciELO Brasil, 2011, 34, 1762-1769.

Souza, J. M.; Caldas, A. L.; Tohidi, S. D; Molina, M.; Souto, A. P.; Fangueiro, R.; Zille, A. Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil. *Brazilian Journal of Pharmacognosi*, 24(2014): 691-698.

Sowade, E.; Hammerschmidt, J.; Blaudeck, T. and Baumann, R. R. n-Flight Inkjet Self-Assembly of Spherical Nanoparticle Aggregates. *Advanced Engineering Materials*. Volume 14, Issue 1-2, pages 98–100, February, 2012.

Sperling, R. A. Surface modification and functionalization of colloidal nanoparticles. Philipps-Universität Marburg Fachbereich Physik, 2008.

Stawski, D.; Sarkar, A. K.; Połowiński, S.; Banerjee, A.; Ranganath, A.; Puchalski, M. & Stanczyk, K. Antibacterial properties of polypropylene textiles modified by poly (2-(N, N-dimethyloamino ethyl) methacrylate). Journal of the Textile Institute, Taylor & Francis, 2013, 104, 883-891.

Subash, A. A.; Chandramouli, K. V.; Ramachandran, T.; Rajendran, R. & Muthusamy, M. Preparation, characterization, and functional analysis of zinc oxide nanoparticle-coated cotton fabric for antibacterial efficacy. Journal of the Textile Institute, Taylor & Francis, 2012, 103, 298-303.

Textiles Intelligence, n° 170. Opportunities and applications for digital textile printing, Agosto, 2014.

Tyler, D. J. Textile Digital Printing Technologies. Woodhead Publishing Limited, Manchester, 2005.

Ujiie, H. Digital Printing of Textiles. Woodhead Publishing. 2006. eBook ISBN :9781845691585.

Mu, L. & Sprando, R. L. Application of Nanotechnology in Cosmetics. Pharmaceutical Research. August 2010, Volume 27, Issue 8, pp 1746-1749.

Viswanath, D. S.; Ghosh, T.; Prasad, D. H.; Dutt, N. V. & Rani, K. Y. Viscosity of liquids: theory, estimation, experiment, and data. Springer Science & Business Media, 2007.

Wang, C. & Wang, C. Surface pretreatment of polyester fabric for ink jet printing with radio frequency O₂ plasma. Fibers and Polymers, Springer, 2010, 11, 223-228.

Wang, C. & Yin, Y. Preparation, Characterization and Application of Ultra-Fine Modified Pigment in Textile Dyeing. INTECH Open Access Publisher, 2013.

Wang, X.; Yin, Y. & Wang, C. New approach to impart antibacterial effect and improve ink jet printing properties with modified SiO₂ sols containing cationic biocides. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier, 2010, 361, 51-55.

Wiechers, J. W. Small, smaller and nanomaterials: An invisible benefit. Cosmetics and toiletries, Allured, 2010, 125.

Wong, K. K.; Tao, X.M.; Yuen, C. W. M.; Yeung, K. W. Topographical Study of Low Temperature Plasma Treated Flax Fibers. Textile Research Journal. October, 2000, vol. 70 no. 10 886-893. doi: 10.1177/004051750007001007.

Xin, J. H.; Li, P. & Ye, W. Textiles with chitosan core-shell particles. Google Patents, 2013.

Yadav, A.; Prasad, V.; Kathe, A.; Raj, S.; Yadav, D.; Sundaramoorthy, C. & Vigneshwaran, N. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. Bulletin of Materials Science, Springer, 2006, 29, 641-645.

Yamane, L. A. Estamparia Têxtil. Dissertação Mestrado para o Programa de Pós-Graduação da Escola de Comunicações e Artes, USP. São Paulo, 2008.

Yuen, C. & Kan, C. A study of the properties of ink-jet printed cotton fabric following low-temperature plasma treatment. *Coloration Technology*, Wiley Online Library, 2007, 123, 96-100.

Yuen, C. & Kan, C. Influence of low-temperature plasma on the ink-jet-printed cotton fabric. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, 2007, 104, 3214-3219.

Zhang, C. & Fang, K. Surface modification of polyester fabrics for inkjet printing with atmospheric-pressure air/plasma. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, 2009, 203, 2058-2063.

Zhang, Z.; Zhang, X.; Xin, Z.; Deng, M.; Wen, Y. & Song, Y. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. *Nanotechnology*, IOP Publishing, 2011, 22, 425601.

Zille, A.; Fernandes, M. M.; Francesko, A.; Tzanov, T.; Fernandes, M.; Oliveira, F. R.; Almeida, L.; Amorim, T.; Carneiro, N.; Esteves, M. F. & others. Size and aging effects on antimicrobial efficiency of silver nanoparticles coated on polyamide fabrics activated by atmospheric DBD plasma. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, 2015, 7, 13731-13744.